

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

УДК 661.728.2

Ф.Х. Хакимова, О.А. Носкова, Т.Н. Ковтун

Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Пермского государственного технического университета. Имеет более 150 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.

**ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ
ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОРОШКА**

Исследовано изменение физико-химических свойств хлопковой и сульфитной древесной целлюлозы в процессе кислотного гидролиза с получением целлюлозного порошка.

целлюлоза, гидролиз, физико-химические свойства, изменение свойств.

Порошковая целлюлоза в силу исключительных качеств, не присущих природной целлюлозе, в последнее время нашла достаточно широкое распространение. Разработано множество способов получения порошковой целлюлозы. В результате химической или механической деструкции природной целлюлозы происходит изменение ее свойств. Внешне похожие целлюлозные порошки имеют разные свойства в зависимости от вида сырья, условий и способа получения.

Цель данной работы заключалась в исследовании изменения физико-химических свойств различных видов целлюлозы в процессе кислотного гетерогенного гидролиза.

В качестве исходного сырья были выбраны хлопковая и сульфитная вискозная целлюлоза. В качестве гидролизующих агентов – водные растворы соляной и азотной кислот. Характеристика исходного сырья представлена в табл. 1.

Условия получения порошковой целлюлозы приведены в табл. 2 и являются оптимальными, как установлено нами ранее.

Таблица 1

Показатели	Численные значения показателей для целлюлозы	
	вискозной	хлопковой
Степень полимеризации	750	950
Белизна, %	88,2	88,0
Сорбционная способность по йоду, мг J ₂ /г целлюлозы	62,2	53,5
Водоудержание, %	59,2	31,5
Медное число, г/100 г абс. сухой целлюлозы	1,18	0,16
Массовая доля в целлюлозе, %:		
альфа-целлюлозы	92,00	98,00
смола и жиров	0,30	Отсутствуют
зола	0,12	0,12
карбонильных групп	0,06	0,01
карбоксильных групп	0,41	0,21

Таблица 2

Условия получения порошковой целлюлозы	Исходная целлюлоза		
	вискозная	хлопковая	
		Соляная кислота	Азотная кислота
Температура гидролиза, °С	85	80	85
Продолжительность гидролиза, мин	110	105	85
Концентрация деструктирующего раствора, %	4,5	2,8	5,0

Для исследования физико-химических изменений целлюлозы проводили ее отбор в процессе гидролитической деструкции через определенные промежутки времени. В полученных образцах порошковой целлюлозы определены показатели ее пригодности для использования в пищевой и медицинской промышленности, а также показатели, характеризующие степень окислительной и гидролитической деструкции.

Кроме того, было исследовано распределение волокон по длине после гидролиза. В процессе гидролиза по мере увеличения степени деструкции происходит разрушение волокон, т.е. уменьшение размеров по длине, и образуется смесь фрагментов различной длины. Установлено, более интенсивное снижение размеров волокон у древесной целлюлозы.

На рис. 1 представлено распределение длины волокон трех образцов порошковой целлюлозы при степени полимеризации СП \approx 250 после гидролиза по оптимальным режимам.

Сравнивая гистограммы, на которых изображено распределение волокон по длине в порошковой целлюлозе, полученной из хлопковой целлюлозы с использованием азотной и соляной кислот (рис. 1, а, б), можно отме-

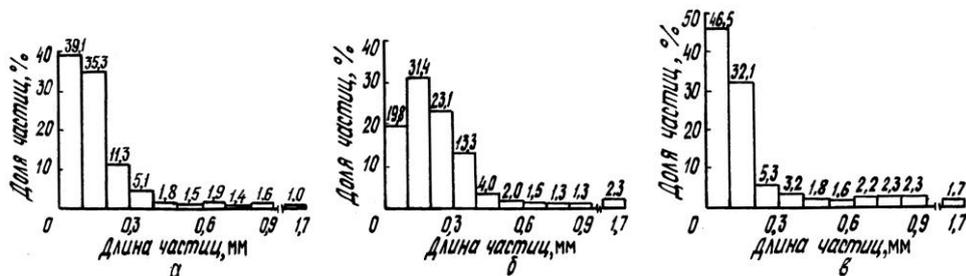


Рис. 1. Распределение частиц целлюлозы по длине после гидролиза хлопковой (а, б) и древесной (в) целлюлозы с азотной (а) и соляной (б, в) кислотами при различной СП: а – 250; б – 247; в – 240

тять, что в первом случае имеем порошковую целлюлозу с более высокой долей мелких волокон (суммарное содержание частиц с размером до 0,3 мм (в дальнейшем – фракция А) составляет 85,6 %), чем во втором (фракция А составляет 74,3 %) при одинаковых величинах СП. Объясняется это, по-видимому, тем, что условия гидролиза хлопковой целлюлозы с применением соляной кислоты более мягкие, чем с азотной кислотой (табл. 2), вследствие более высокой активности HCl. При использовании одного и того же гидролизующего агента (водного раствора соляной кислоты) из древесной целлюлозы был получен целлюлозный порошок с большей (по сравнению с порошком из хлопкового сырья) долей фракции А (рис.1, б, в). Основную долю фракции А древесной порошковой целлюлозы составляют частицы размером до 0,1 мм (46,5 %) и 0,1 ... 0,2 мм (32,1 %). Количество частиц размером 0,2 ... 0,3 мм во фракции А минимальное.

У целлюлозного порошка из хлопковой целлюлозы распределение частиц фракции А по размерам более равномерное. Вероятно, это связано с особенностями морфологического строения сравниваемых волокнистых препаратов целлюлозы и более жесткими условиями получения целлюлозного порошка из древесной целлюлозы (табл. 2).

Одновременно с длиной волокна в процессе гидролиза изменяются и другие физико-химические свойства целлюлозы. На рис. 2, 3 представлено изменение ряда показателей физико-химических свойств исследуемой целлюлозы при гидролизе соляной кислотой. Необходимо отметить практически одинаковый характер изменения физико-химических свойств древесной и хлопковой целлюлозы.

Скорость гидролиза целлюлозы, которую характеризовали по изменению степени полимеризации, в процессе деструкции, независимо от вида исходного сырья и гидролизующего агента, изменяется значительно: на начальной стадии гидролиз протекает с большей скоростью, через определенное время скорость заметно снижается и далее остается почти постоянной.

Так, при гидролизе хлопковой целлюлозы соляной кислотой степень полимеризации на начальной стадии резко снижается (с 950 до 350 за 15 мин), далее СП изменяется медленнее (с 350 до 250 за 80 мин) и через

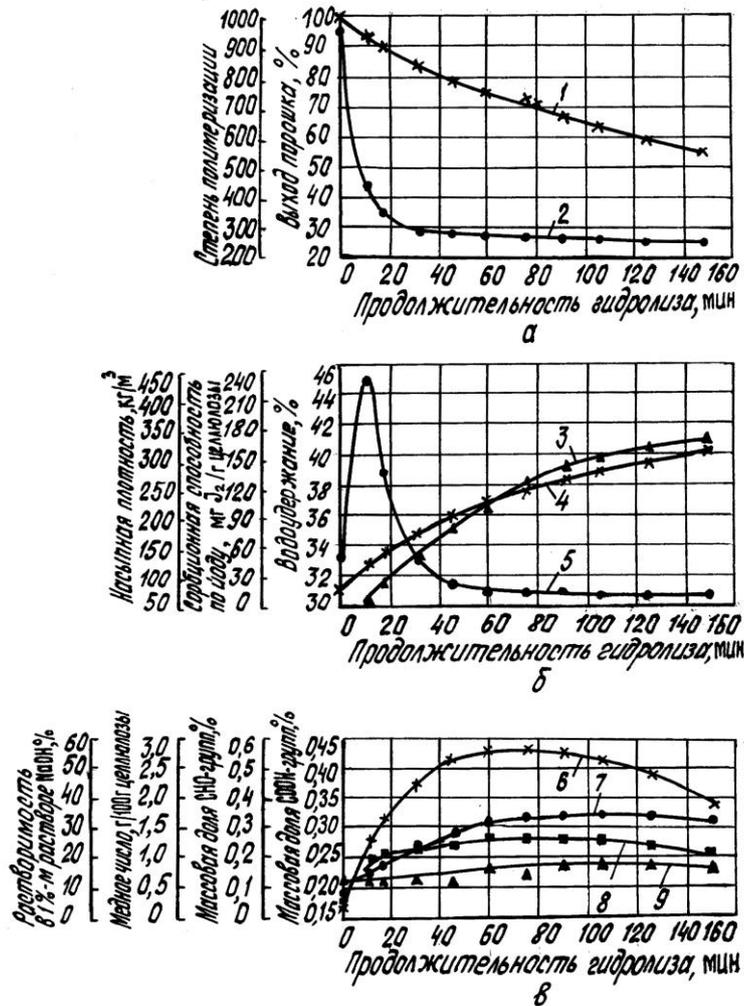


Рис. 2. Изменение физико-химических свойств хлопковой целлюлозы в процессе гидролиза соляной кислотой: 1 – выход порошка, 2 – степень полимеризации, 3 – насыпная плотность, 4 – водоудержание, 5 – сорбционная способность по йоду, 6 – медное число, 7 – растворимость в 1%-м растворе NaOH, 8 – массовая доля CHO-групп, 9 – массовая доля COOH-групп

определенный промежуток времени (по достижении предельного значения) остается постоянной на всем протяжении процесса.

Исходная степень полимеризации вискозной целлюлозы ниже, чем у хлопковой, но предельная степень полимеризации порошковой целлюлозы, полученной из вискозной целлюлозы гидролизом с соляной кислотой, имеет более высокое значение, чем СП порошковой целлюлозы из хлопкового сырья с использованием той же кислоты (240 против 225) .

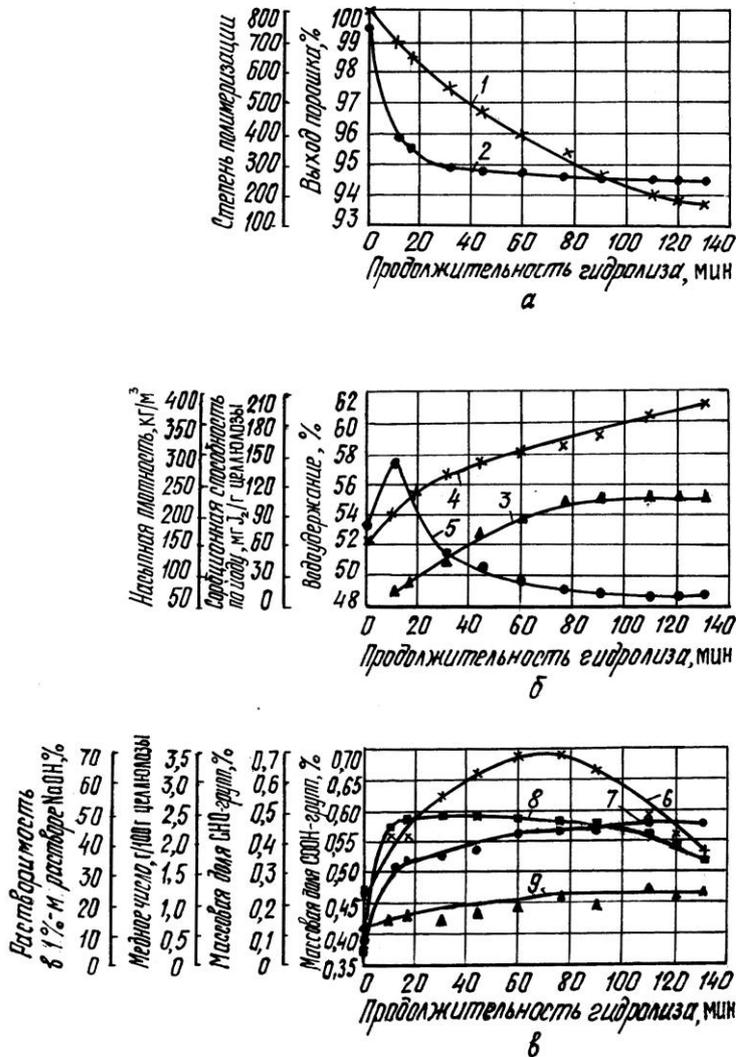


Рис. 3. Изменение физико-химических свойств древесной вискозной целлюлозы в процессе гидролиза соляной кислотой (обозначения см. на рис. 2)

Выход целлюлозы значительно снижается в начальный период процесса гидролиза, когда идет растворение ее аморфной части. После достижения предельной СП (т.е. когда этот показатель не изменяется) выход продолжает снижаться, по-видимому, из-за частичного гидролиза кристаллитов целлюлозы.

В процессе гидролиза снижение выхода вискозной целлюлозы происходит интенсивнее, чем у хлопковой. Объясняется это тем, что древесная целлюлоза содержит меньше альфа-целлюлозы, больше аморфной фракции,

неустойчивой к действию кислот, и окисленных групп, чем хлопковая целлюлоза.

Изменение сорбционной способности по йоду как хлопковой, так и древесной целлюлозы в процессе гидролиза соляной кислотой происходит следующим образом: в начальный период одновременно с резким снижением СП сорбционная способность целлюлозы возрастает значительно вследствие перехода в раствор аморфной части, что приводит к увеличению размера пор и доступной поверхности для йода. При более полном растворении аморфной части ухудшаются условия проникновения йода внутрь волокна, что приводит к снижению сорбционной способности. После достижения предельной СП сорбционная способность целлюлозы не изменяется.

Водоудержание целлюлозы в процессе гидролиза в тех же условиях несколько увеличивается.

Абсолютные значения сорбционной способности и водоудержания для волокнистой древесной целлюлозы и полученного из нее порошка несколько выше, чем для хлопковой целлюлозы. Возможно, это связано с большей дефектностью кристаллитов древесной целлюлозы.

При гидролизе целлюлоза подвергается окислительной деструкции, в результате происходит увеличение растворимости в 1 %-м растворе гидроксида натрия, медного числа, массовой доли карбонильных и карбоксильных групп. При достижении предельной СП медное число и массовая доля карбоксильных групп несколько снижаются, что, возможно, связано с частичным растворением окисленных фракций целлюлозы.

Волокнистая древесная целлюлоза, содержащая больше окисленных групп, более чувствительна к действию различных реагентов, поэтому процессы деструкции и окисления в ходе гидролиза древесной целлюлозы протекают в большей степени, т.е. больше образуется продуктов, содержащих окисленные группы.

Насыпная плотность целлюлозного порошка, полученного из вискозной целлюлозы, ниже, чем из хлопковой. По-видимому, этот показатель в большей степени зависит от анизотропии частиц (отношения длины частиц к их ширине).

Исследования изменения физико-химических свойств хлопковой целлюлозы в процессе гидролиза азотной кислотой показали, что в этом случае СП и выход порошковой целлюлозы ниже, чем при гидролизе с соляной кислотой (при оптимальных условиях гидролиза после достижения предельной СП в обоих случаях), что вероятно объясняется более мягкими условиями процесса гидролиза соляной кислотой. Характер изменения физико-химических свойств хлопковой целлюлозы в процесс гидролиза соляной и азотной кислотами отличается незначительно, но абсолютные величины их разные. Так, показатели, определяющие степень окислительной и гидролитической деструкции, в случае гидролиза азотной кислотой выше вследствие окисляющего действия оксида азота. Однако некоторые свойства целлюлозы практически не зависят от вида деструктирующего агента. К ним можно отнести сорбционную способность и водоудержание.

Таким образом, показано, что изменение основных физико-химических свойств целлюлозы имеет одинаковый характер независимо от вида исходного сырья и гидролизующего агента, но абсолютные значения показателей находятся в непосредственной зависимости от указанных факторов.

Пермский государственный
технический университет

Поступила 23.10.2000 г.

F.Kh. Khakimova, O.A. Noskova, T.N. Kovtun

**Changing Physicochemical Properties of Cellulose in the Process
of Pulp Powder Production**

The dynamics of changing physicochemical properties of cotton and sulfite wood pulp is investigated in the process of acid hydrolysis with obtaining of pulp powder.
