

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.02.017
УДК 661.728.892.24

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

К. В. Аксенчик

Дефицит качественного сырья для получения эфиров целлюлозы, в частности, карбоксиметилцеллюлозы, ввиду отсутствия в стране собственных ресурсов хлопковой целлюлозы и общего сокращения объемов производства целлюлоз, заставляет производителей искать альтернативные источники сырья для производства эфиров целлюлозы. В данной работе проведена оценка пригодности льняного волокнистого материала с разных технологических стадий производства льняной ваты в качестве сырья для получения натрий-карбоксиметилцеллюлозы твердофазным способом. Выполнены экспериментальные исследования физико-химических показателей качества льняного волокнистого материала, важных для определения возможности переработки такого материала в натрий-карбоксиметилцеллюлозу и выбора условий реакции карбоксиметилирования, а также экспериментальные исследования физико-химических показателей качества полученных из такого материала образцов натрий-карбоксиметилцеллюлозы по стандартным методикам. Установлено, что хотя образцы целлюлозы не удовлетворяют в полной мере всем показателям как хлопковой, так и льняной целлюлозы в соответствии с стандартами, но все же беленое грубое волокно подходит в качестве сырья для получения натрий-карбоксиметилцеллюлозы твердофазным способом. Установлены параметры синтеза для получения продукта заданного качества. В работе даны рекомендации по усовершенствованию качества продукта.

Ключевые слова: целлюлоза, хлопковая целлюлоза, льняная целлюлоза, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, льняная вата, твердофазный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее пользующихся спросом в различных отраслях промышленности производных целлюлозы являются карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и ее натриевая соль – натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), сложность получения ее с заданными свойствами обусловлена влиянием на них многих условий и параметров синтеза, в частности, видом используемого целлюлозосодержащего сырья [1].

Традиционно ее получают из хлопковой, а также технической беленой древесной и вискозной целлюлозы [1-3], однако отсутствие на территории России сырьевой базы хлопковой целлюлозы, сокращение в десятки раз объема производства всех видов целлюлоз, и, таким образом, возникший дефицит качественного сырья для получения производных целлюлозы [1, 4-8] делают актуальным поиск альтернативных видов целлюлозосодержащего сырья и полупродуктов для снижения стоимости готового продукта.

Древесная целлюлоза не позволяет полностью охватить всю номенклатуру эфиров целлюлозы и продуктов на их основе, что

подтверждается исследованиями, проведенными ГНИИХП. Необходимость сохранения лесных запасов, экологическая вредность производства древесной целлюлозы также заставляют искать новые виды волокнистого сырья взамен хлопкового [5].

Источниками целлюлозосодержащего сырья кроме древесины являются лубяные волокна - лен, рами, конопля, джут, кенаф и др. Из них в промышленном масштабе выращивается только лен. Проведенные в ГНИИХП, ЦНИИЛКА и ИХР РАН в рамках ФЦП «Лен - в товары России» исследования показали техническую возможность и экономическую целесообразность производства целлюлозы и ее эфиров (в частности, нитроцеллюлозы) из низкосортного льняного волокна. Кроме того, производство целлюлозы из волокна однолетних растений, являющихся ежегодно возобновляемым сырьем, более экологично из-за сохранения лесов и уменьшения вредности целлюлозно-бумажных производств [5, 9].

Лен занимает промежуточное положение между хлопком и древесиной [10]. В сравнении с хлопковым волокном лен, кроме высокого содержания в волокне α-целлюлозы (до

80 %, аналогичный показатель у твердой и мягкой древесины находится на уровне 40-60 %), содержит также до 20 % сопутствующих трудно удаляемых веществ: лигнина (до 7 %), гемицеллюлоз (до 11 %), восков и жиров (до 4 %), пектиновых веществ (до 4,5 %). Кроме того, льняная целлюлоза характеризуется высокой степенью полимеризации [4, 11].

В [4, 10-12] сообщается об успешном применении льняной целлюлозы в производстве КМЦ. На базе короткого льняного волокна, а также отходов льняного производства за счет изменений технологических параметров и соотношений реагентов можно получить КМЦ с широким диапазоном степени полимеризации, чистоты и других характеристик.

Разработан технический регламент качества льняной целлюлозы для химической переработки [8].

Таким образом, в настоящее время проведены многочисленные исследования по поиску и оценки применимости альтернативных видов сырья для производства целлюлозы и ее эфиров, результаты которых отражены в литературе [1, 2, 4-12].

Известно, что льняная вата не уступает, а по ряду показателей даже превосходит по качеству хлопковую вату, производимую в соответствии с требованиями ГОСТ 5556-81 на вату медицинскую гигроскопическую [13]. При использовании ее в качестве сырья для получения эфиров целлюлозы важно определить ту технологическую операцию, после которой волокна уже будут полностью пригодны для синтеза КМЦ заданного качества, т.е. необходимо ли доводить полупродукт до состояния готового продукта или достаточно отбирать полупродукт с определенной степенью готовности.

Целью данной работы являлась оценка пригодности льняного волокнистого материала с разных технологических стадий производства льняной ваты в качестве сырья для получения Na-КМЦ твердофазным способом.

Задачами работы являлись экспериментальное исследование показателей качества льняного волокнистого материала, осуществление в лаборатории твердофазного способа получения Na-КМЦ из данного вида сырья, анализ показателей качества полученных образцов и установление их пригодности для получения продукта заданного качества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования в работе использовались образцы льняных во-

локнистых материалов с разных технологических стадий производства медицинской льняной ваты АПК «Вологодчина»: образец 1 – волокно, взятое перед стадией чесания, образец 2 – беленое грубое волокно; образец 3 – готовый продукт (льняная целлюлоза).

Известно [3], что на свойства Na-КМЦ оказывает влияние природа целлюлозосодержащего сырья и условия реакции. У волокон различной природы реакционная способность макромолекул целлюлозы неодинакова. Даже при одинаковых условиях проведения процесса из льняной целлюлозы получается Na-КМЦ с другими физико-химическими свойствами, чем у Na-КМЦ из хлопковой целлюлозы.

Образцы были проанализированы по тем физико-химическим показателям для хлопковой и льняной целлюлозы, которые важны для определения возможности переработки ее в Na-КМЦ и выбора условий реакции карбоксиметилирования. Результаты анализа, представленные в таблице 1, опубликованы ранее в [14], уточнены, дополнены и сопоставлены с требованиями стандартов и литературными данными [10].

Исследованные образцы целлюлозы по сравнению с хлопковой целлюлозой по ГОСТ 595-79 [15] отличаются сравнительно малым содержанием α -целлюлозы (90-94,3 % вместо 96-97,5 %), большой длиной цепи макромолекул (высокая степень полимеризации 1850-1950), превышением содержания золы (0,5 %) и недостаточной смачиваемостью (76-82 г). В сравнении с целлюлозой, полученной из отходов льняного производства в работе [10], исследуемые образцы также отличаются малым содержанием α -целлюлозы, но сопоставимой смачиваемостью и степенью полимеризации. По показателям динамической вязкости, массовой доли воды и остатка, нерастворимого в серной кислоте, исследованные образцы полностью соответствуют требованиям ГОСТ 595-79.

Исследованный образец 1 не удовлетворяет качеству, соответствующему марке Б по ТУ 5411-232-07506808-2013 (далее ТУ1), по всем показателям, кроме массовой доли воды и динамической вязкости, но удовлетворяет качеству по ТУ 8112-008-00302178-2014 (далее ТУ2) по трем показателям из семи: массовой доли α -целлюлозы, золы и степени полимеризации.

Образец 2 удовлетворяет качеству, соответствующему марке Б по ТУ1 только по трем показателям: массовым долям α -целлюлозы, воды и остатка, нерастворимого в серной кислоте, по остальным четырем показателям качество не достигается.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2018

**ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Таблица 1 – Физико-химические показатели образцов, нормативные и литературные значения

Показатель	Ссылка на метод анализа	Значение показателя						
		нормативное			из работы [10]	образцов		
		ГОСТ*	ТУ1	ТУ2		1	2	3
Массовая доля α -целлюлозы, %, не менее	[15]	96-97,5	91,0	92,0	96,2-96,7	90,0	91,4	94,3
Массовая доля, %, не более:								
воды	[16]	10	10	12	-	4,2	7,4	7,8
зола	[17]	0,3	0,2	0,3	-	0,5	0,5	0,5
остатка, нерастворимого в серной кислоте	[15]	0,50	0,4	0,5	-	0,5	0,3	0,3
лигнина	[18]	-	1,0	2,0	-	1,5	1,2	0,6
Смачиваемость, г, не менее	[15]	130	130	40	89,2-92,4	76	82	78
Динамическая вязкость, мПа·с	[15, 19]	301-430**	≥ 15	-	-	370	398	-
Степень полимеризации	[20]	-	-	1000-1500	1520-1920	1860	1940	1440

* – ГОСТ 595-79 для 2 сорта; ** – для марки 350

Образец 2 удовлетворяет также качеству, соответствующему льняной целлюлозе по ТУ2 по четырем показателям из семи: смачиваемости, массовым долям воды, остатка, нерастворимого в серной кислоте, и лигнина, по остальным трем показателям качество также не достигается.

Образец 3 удовлетворяет качеству, соответствующему марке Б по ТУ1 только по четырем показателям: массовым долям α -целлюлозы, воды (влагосодержание), остатка, нерастворимого в серной кислоте и лигнина, по остальным трем показателям качество не достигается. Образец 3 удовлетворяет также качеству, соответствующему льняной целлюлозе по ТУ2 по шести показателям из семи: смачиваемости, массовым долям α -целлюлозы, воды, остатка, нерастворимого в серной кислоте и лигнина, вязкости, качество не достигается только по золе.

Несмотря на то, что для льняной ваты не контролируется показатель, определяющий содержание лигнина, экспериментально подтверждено наличие относительно малого количества лигнина (0,6-1,5 %) в исследуемых образцах.

Отсутствие единых требований к качеству льняной целлюлозы для химической переработки обуславливает необходимость экспериментального доказательства пригод-

ности льняной целлюлозы для получения Na-KMЦ твердофазным способом.

Наиболее полный обзор по способам получения КМЦ и Na-KMЦ представлен в [1].

Синтез осуществляли в следующей последовательности: вначале проводилась мерсеризация целлюлозы 23 %-ным раствором NaOH в течение 1-2,5 ч при температуре 17-23 °С, далее проводился отжим щелочной целлюлозы (степень отжима менялась от 7,4 до 4,1), ее измельчение, дозирование монохлоруксусной кислоты (МХУК) при мольном соотношении целлюлоза : МХУК, равном 1:2, перемешивание реакционной массы (0,75-1 ч при 16-22 °С), дозревание в стационарной емкости (1-2 ч при 90 °С), высушивание (130 °С) и измельчение. Варьирование параметров (таблица 2) проведено для оценки их влияния на основные свойства Na-KMЦ (вязкость, растворимость, равномерность распределения заместителей и степень замещения).

Физико-химические характеристики полученных образцов Na-KMЦ определяли по [21]. Результаты анализов всех образцов Na-KMЦ представлены в таблице 3, за исключением образцов 1 и 2, полученных из волокна, взятого перед стадией чесания, поскольку они показали достаточно низкие показатели качества.

Таблица 2 – Параметры процесса синтеза Na-КМЦ из льняной целлюлозы

Номер образца Na-КМЦ	Время мерсеризации, мин	Степень отжима	Время, мин		
			реакции с МХУК	дозревания Na-КМЦ	сушки Na-КМЦ
3	150	5,4	45	120	30
4	150	5,4	45	120	30
5	60	4,1	60	60	30
6	60	5,5	60	90	30
7	60	5,2	60	90	30

Таблица 3 – Физико-химические свойства образцов Na-КМЦ

№ образца		Массовая доля, %		Степень замещения	Растворимость, %	Степень полимеризации	pH водного раствора
Na-КМЦ	целлюлозы	воды	основного вещества				
3	1	4,2	45,0	31,3	97,2	450	11,9
4	2	2,7	44,0	48,0	98,4	820	10,6
5	2	5,8	49,5	70,1	99,5	420	11,6
6	2	5,4	50,2	55,3	96,4	420	11,9
7	2	2,6	52,5	45,5	98,1	400	8,1

Большинство полученных продуктов (образцы 2, 3, 4, 6, 7) характеризуются недостаточной для отнесения к какой-либо торговой марке степенью замещения (25-55), однако по остальным показателям такую классификацию можно провести. Так растворимость образцов 3, 4, 6, 7 при этом все же достаточно высокая (96-98 %) и в целом повышается с ростом степени замещения, что хорошо согласуется с литературными данными [2, 3]. Наилучшими показателями из полученных продуктов обладает образец 5, характеризующийся наибольшими степенью замещения (70,1), растворимостью (99,5 %) и степенью полимеризации (420), но сравнительно меньшим содержанием основного вещества (49,5 %). Стоит отметить, что похожие результаты впервые были представлены В.А. Куничаном и С.В. Харитоновым в работе [10] при синтезе Na-КМЦ из целлюлозы, полученной из отходов льняного производства, однако несмотря на более высокое содержание α -целлюлозы в тех образцах, показатели полученной в данной работе Na-КМЦ также близки к марке Na-КМЦ 75/400, производимой согласно ТУ 6-55-40-90 (массовая доля воды – не более 15%; степень замещения – 65-85; степень полимеризации – не менее 400; массовая доля основного вещества – не менее 45 %, растворимость – не менее 98 %, pH водного раствора – 8-11).

ВЫВОДЫ

Установлено, что ни один из исследованных образцов целлюлозы не удовлетво-

ряет в полной мере всем физико-химическим показателям как хлопковой, так и льняной целлюлозы в соответствии с действующими стандартами. Готовый продукт не соответствует качеству по ТУ 8112-008-00302178-2014 по показателю зольности, что требует дальнейших исследований.

Однако исследования показали, что в качестве сырья для получения Na-КМЦ твердофазным способом подходит, несмотря на отклонения по некоторым показателям качества от требований стандартов, беленое грубое волокно.

Продукт удовлетворительного качества получен при длительности стадий мерсеризации, реакции, дозревания и сушки соответственно 1 + 1 + 1,5 + 0,5 ч, при степени отжима – 4,1.

Для повышения марки продукта качество полученной Na-КМЦ требует улучшения, особенно по показателям массовой доли основного вещества и степени замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинова, И. А. Перспективы применения макулатуры в качестве сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / И. А. Блинова, А. В. Вураско, И. О. Шаповалова, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 13. – С. 26–36.
2. Обрезкова, М. В. Получение эфира из целлюлозы нетрадиционного недревесного сырья / М. В. Обрезкова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 206–209.

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

3. Бытенский, В. Я. Производство эфиров целлюлозы / В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецова. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
4. Волкова, Н. Н. Получение льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы / Н. Н. Волкова, М. В. Обрезкова, В. А. Куничан // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 25–27.
5. Живетин, В. В. Перспективы использования лубяных волокон как альтернативного источника сырья для производства целлюлозы [Электронный ресурс] / В. В. Живетин // Мат. междунауч.-практ. конф. «Льняной комплекс России. Проблемы и перспективы», 2 марта 2001 года, Вологда [сайт]. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/lkr/pro/ble/msi/> (дата обращения: 04.03.2018).
6. Косточко, А. В. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений / А. В. Косточко, О. Т. Шипина, З. Т. Валишина, М. Р. Гараева, А. А. Александров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 267–275.
7. Будаева, В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.
8. Яруллин, Р. Н. Высококачественная льняная целлюлоза для химической переработки / Р. Н. Яруллин, В. Ф. Сопин, Д. С. Нусинович, Е. Л. Матухин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всерос. конф. / ред.: Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин. – Барнаул: Изд-во АлтГУ. – Кн. 1. – 2005. – С. 63–64.
9. Яруллин, Р. Н. Технология производства целлюлозы и ее эфиров из лубяных волокон [Электронный ресурс] / Р. Н. Яруллин // Мат. междунауч.-практ. конф. «Льняной комплекс России. Проблемы и перспективы», 2 марта 2001 года, Вологда [сайт]. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/lkr/pro/ble/msi/> (дата обращения: 04.03.2018).
10. Куничан, В. А. Синтез карбоксиметилцеллюлозы из льняной целлюлозы / В. А. Куничан, С. В. Харитонов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 155–157.
11. Морыганов, А. П. Перспективы полимерных материалов для химико-текстильного производства / А. П. Морыганов, А. Г. Захаров, В. В. Живетин // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 58–66.
12. Забивалова, Н. М. Эфиры целлюлозы на основе льняных волокон, содержащие карбоксиметильные и амидные группы, и их физико-химические свойства: диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Н. М. Забивалова. – СПб, 2009. – 172 с.
13. ГОСТ 5556-81. Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия. – Введ. 1982-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 13 с.
14. Аксенчик, К. В. Исследование режимов получения натрий-карбоксиметилцеллюлозы из льняной целлюлозы в лабораторных условиях / К. В. Аксенчик // Череповецкие научные чтения – 2016: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. (Череповец, 16–17 ноября 2016 г.): В 3 ч. Ч. 3. Естественные, экономические, технические науки и математика / Отв. ред. К. А. Харахин. – Череповец: ЧГУ, 2017. – С. 7–8.
15. ГОСТ 595-79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. – Введ. 1980-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 14 с.
16. ГОСТ 16932-93. Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества. – Введ. 1995-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1995. – 6 с.
17. ГОСТ 18461-93. Целлюлоза. Метод определения содержания золы. – Введ. 1995-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1995. – 6 с.
18. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
19. ГОСТ 14363.2-83. Целлюлоза для химической переработки. Метод определения вязкости медно-аммиачного раствора. – Введ. 1984-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с.
20. ГОСТ 9105-74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. – Введ. 1975-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 6 с.
21. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза техническая. Технические условия ТУ 2231-002-50277563-2000 [Электронный ресурс] // Analytical Marketing Chemical Group [сайт]. – URL: <http://www.amc-g.com/GOST/TUKMC2000.doc>. (дата обращения: 04.03.2018).

Аксенчик Константин Васильевич, кандидат технических наук, заведующий кафедрой химических технологий, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Череповецкий государственный университет», e-mail: akskos@mail.ru, тел.: (8202) 50-38-58.