

УДК 676.18

ДЕЙКУН І. М., к.т.н.; БАРБАШ В. А., к.х.н.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ОДНОРІДНОСТІ ЛЛЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОВКИ

Досліджено вплив режиму варіння та вибілювання лляної целюлози на фракційний склад за середнім ступенем полімеризації методом послідовного осадження фракцій целюлози пропанолом з розчину целюлози в кадоксені.

Ключові слова: лляна целюлоза, кислотний передгідроліз, середній ступінь полімеризації, кадоксен.

Постановка проблеми. Целюлоза, призначена для хімічної переробки на етери та естери, повинна мати високий вміст α -целюлози, незначний вміст домішок (геміцелюлоз, лігніну, смол, жирів та восків (СЖВ), мінеральних речовин), визначену в'язкість, а також високу молекулярну однорідність [1]. Целюлоза, як полісахарид, складається з макромолекул різної довжини, тобто є полідисперсним матеріалом. Однакове середнє значення молекулярної маси целюлози може бути як в її зразках з високою полідисперсністю (які містять багато коротких і довгих ланцюгів), так і в зразках порівняно однорідних, що містять макромолекули з молекулярними масами в вузькому інтервалі. Присутність у целюлозі для хімічної переробки низькомолекулярних фракцій погіршує її механічні властивості, а високомолекулярних – збільшує фізико-механічні показники, але ускладнює переробку полімеру, знижуючи його розчинність і підвищуючи в'язкість розчинів [2]. Доведено можливість одержання із волокон льону целюлози для хімічної переробки та використання у виробництві нітроцелюлозного лаку [3, 4]. Але відсутні дані щодо її однорідності. Тому **мета роботи** – встановлення фракційного складу лляної целюлози, призначеної для хімічної переробки.

Методика досліджень. У роботі для аналізу використовували зразки целюлози, одержані в лабораторних умовах варінням короткого лляного волокна, що мали показники якості, наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Якісні показники зразків лляної целюлози

Показник целюлози	Невибілена натронна лляна целюлоза	Невибілена натронна лляна целюлоза з КПП*	Вибілена натронна лляна целюлоза з КПП
Вміст α -целюлози, %	94,4	95,9	96,2
Зольність, %	1,6	1,1	0,15
Середній ступінь полімеризації (СП)	840	780	740
В'язкість, мПа·с	26,5	17,2	15,4
Вміст лігніну, %	2,15	1,79	0,15
Білість, %	20,3	21,2	85,0

* КПП – кислотний передгідроліз.

Варіння целюлози з короткого лляного волокна натронним способом здійснювали за таких технологічних параметрів: температура – 170 °С, загальна тривалість – 195 хв., витрата NaOH – 20 % від маси абсолютно-сухої сировини. Кислотний передгідроліз – за температури 125 °С протягом 90 хв. із витратою сірчаної кислоти 0,5 % від маси абсолютно-сухої сировини. Лляну целюлозу, одержану натронним способом з КПП, вибілювали за схемою П1 – Д1 – П2 – Д2 – К із загальною витратою H₂O₂ – 3,5 % та ClO₂ – 0,3 % від маси абсолютно-сухої сировини. Визначення фракційного складу за середнім ступенем полімеризації лляної целюлози проводили послідовним осадженням фракцій целюлози 75 % пропанолом із розчину целюлози в кадоксені відпо-відно до методики [5].

На основі експериментально одержаних мас кожної фракції розраховували масову частку кожної фракції ω_i^E у відсотках по відношенню до маси абсолютно-сухого зразка, яку, використовуючи метод нормування, коригували за формулою:

$$\omega_i = \omega_i^E / \sum_{i=1}^n \omega_i^E \cdot 100, \quad (1)$$

де λ – номер останньої найбільш високомолекулярної фракції.

Інтегральну функцію розподілу, яка показує залежність масових часток сумарних фракцій у відсотках по відношенню до загальної маси зразка целюлози від ступеня полімеризації, максимального для макромолекул даної фракції, розраховували за методом Шульца [5]. При цьому приймали, що одна половина маси фракції i припадає на макромолекули зі ступенем полімеризації P_i нижче середнього для цієї фракції, а друга половина – на макромолекули зі ступенем полімеризації, що перевищує середній. Виходячи з цього припущення, розраховували кумулятивну масову частку $C(P_i)$ для фракції i додаванням половини скоригованої масової частки ω_i до суми всіх попередніх фракцій:

$$C(P_i) = \frac{\omega_i}{2} + \sum_{j=1}^{i-1} \omega_j, \quad (2)$$

тоді для першої фракції ($i = 1$) другий член рівняння дорівнює нулю, і $C(P_1) = \omega_1/2$. Для останньої фракції ($i = \lambda$) кумулятивну масову частку знаходили як суму всіх фракцій:

$$C(P_\lambda) = \frac{\omega_\lambda}{2} + \sum_{i=1}^{\lambda} \omega_i. \quad (3)$$

За умов нормування $C(P_\lambda) = 100$ % диференціальні криві, які показують залежність масових часток окремих фракцій від ступеня полімеризації, середнього для даної фракції, будували методом наближеного графічного диференціювання [5].

Результати досліджень. Під час проведення експериментів лляна целюлоза повільно розчинялася в розчиннику через наявність у ній фракцій з високим ступенем полімеризації. Тривалість розчинення зразків целюлози коливалася від 4 до 10 діб з чергуванням охолодження до температури 3 °С та перемішування пропелерною мішалкою за кімнатної температури.

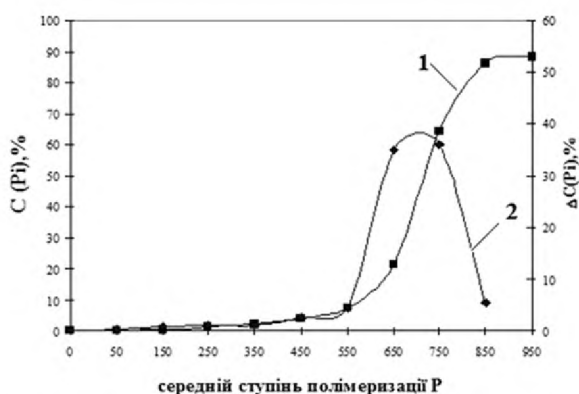
Результати фракціонування зразків лляної целюлози для хімічної переробки наведені у табл. 1, а криві інтегрального та диференціального розподілу за ступенем полімеризації – на рис. 1–3.

Таблиця 1 – Результати фракціонування зразків натронної лляної целюлози

Номер фракції	Невибілена натронна лляна целюлоза		Невибілена натронна лляна целюлоза з КПП		Вибілена натронна лляна целюлоза з КПП	
	скоригована масова частка фракції ω_i , %	середній СП фракції P_i	скоригована масова частка фракції ω_i , %	середній СП фракції P_i	скоригована масова частка фракції ω_i , %	середній СП фракції P_i
1	0,345	100	2,23	90	5,01	120
2	1,49	210	4,13	220	0,86	140
3	0,58	350	3,2	310	1,53	210
4	1,40	420	4,58	470	2,2	240
5	3,43	490	5,92	520	5,34	300
6	6,13	630	65,7	650	3,37	500
7	70,46	700	7,71	740	78,9	580
8	2,98	820	1,41	840	1,06	670
9	4,1	980	6,35	нерозч.	1,36	800
10	9,06	нерозч.	–	–	2,32	нерозч.
Разом	100		100		100	

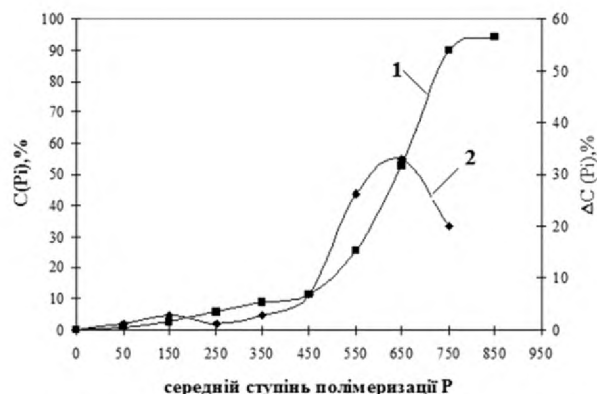
Дослідження свідчать, що лляна натронна невибілена целюлоза має досить високу молекулярну однорідність. Частка фракції з середнім ступенем полімеризації 700 становить близько 70 % від маси целюлози. Крім того, натронна целюлоза містить в сумі також більше 4 % фракцій зі ступенем полімеризації від 100 до 420, 3,4 % із середнім ступенем полімеризації 490 і 6,13 % – зі СП 630. На частку фракцій зі СП понад 1000 припадає 9 %.

Проведення кислотного передгідролізу перед натронним варінням сприяє незначному зменшенню молекулярної однорідності целюлози завдяки гідролізу полісахаридів. Тому у целюлозі збільшується вміст низькомолекулярних фракцій зі ступенем полімеризації від 100 до 500. Помітним є переміщення максимуму на диференціальній кривій у сторону зменшення ступеня полімеризації до 650 і зменшення частки цієї фракції до 66 %. Позитивним результатом кислотного передгідролізу стало зменшення вмісту високомолекулярних фракцій – на фракції зі ступенем полімеризації більше 840 припадає 6,35 %.



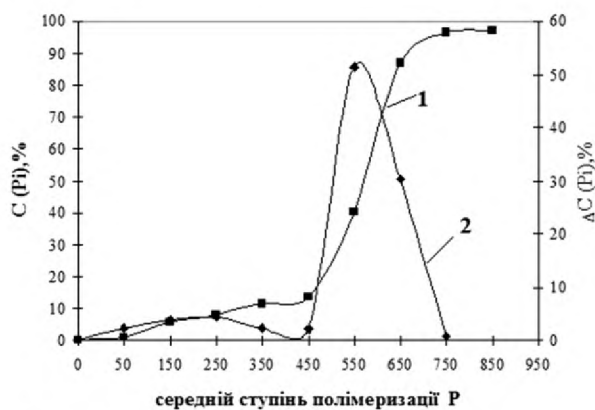
1 – інтегральна крива; 2 – диференціальна крива

Рис. 1 – Криві розподілу за середнім СП зразка натронної лляної невибіленої целюлози



1 – інтегральна крива; 2 – диференціальна крива

Рис. 2 – Криві розподілу за середнім СП зразка лляної невибіленої целюлози з передгідролізом



1 – інтегральна крива; 2 – диференціальна крива

Рис. 3 – Криві розподілу за середнім СП зразка вибіленої лляної целюлози з передгідролізом

Після вибілювання лляної целюлози, одержаної натронним способом із кислотним передгідролізом за схемою П1 – Д1 – П2 – Д2 – К, внаслідок окиснення зменшується вміст фракцій із середнім СП від 140 до 300, водночас порівняно з невибіленою целюлозою зростає удвічі вміст фракцій з СП 120. Кількість фракцій із середнім СП більше 800 зменшилася до 2,3 %.

Вибілена целюлоза порівняно з невибіленими зразками має вищу однорідність – близько 80 % припадає на фракцію з СП 580. Отже, під час вибілювання вирівнюється фракційний склад целюлози, що дозволяє отримати волокнистий напівфабрикат із потрібними властивостями, і відбувається зменшення молекулярної маси без суттєвої зміни вмісту α -целюлози.

Висновки. Визначення фракційного складу за середнім ступенем полімеризації зразків невибіленої та вибіленої лляної целюлози засвідчило, що вони мають високу молекулярну однорідність, хоча ступінь полімеризації основної фракції целюлози зменшується під час передгідролізу й вибілювання.

біленої та вибіленої лляної целюлози засвідчило, що вони мають високу молекулярну однорідність, хоча ступінь полімеризації основної фракції целюлози зменшується під час передгідролізу й вибілювання.

Список використаної літератури

1. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М. : Лесн. пром-ть, 1978. – 368 с.
2. Иоффе Л. О. Целлюлоза для химической переработки / Л. О. Иоффе. – М. : Лесн. пром-ть, 1970. – 63 с.
3. Барбаш В. А. Одержання целюлози з льноволокна для хімічної переробки / В. А. Барбаш, І. М. Дейкун // Екотехнології та ресурсозбереження. – 2001. – № 1. – С. 19-22.
4. Барбаш В. А. Отримання нітроцелюлозного лаку з вітчизняної рослинної сировини / В. А. Барбаш, І. М. Дейкун, Ю. М. Сидоренко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2000. – № 4. – С. 141-144.
5. Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.

Надійшла до редакції 12.03.2012.

Deykun I.M., Barbash V.A.

INVESTIGATION OF MOLECULAR HOMOGENEITY OF FLAX CELLULOSE FOR CHEMICAL PROCESSING

The effect of mode of cooking and bleaching linen pulp on the fractional composition of the average degree of polymerization by stepwise deposition of cellulose fractions propanol solution of cellulose in kadoksen.

Keywords: *flax cellulose, acid peredhidroliz, the average degree of polymerization, kadoksen.*

References

1. Nikitin V. M. Himija drevesiny i celljulozy [Wood and cellulose chemistry] / V. M. Nikitin, A. V. Obolenskaja, V. P. Shhegolev. – M. : Lesn. prom-st', 1978. – 368 s.
 2. Ioffe L. O. Celljuloza dlja himicheskoy pererabotki [Cellulose for chemical processing] / L. O. Ioffe. – M. : Lesn. prom.-st', 1970. – 63 s.
 3. Barbash V. A. Oderzhanja celjulozi z l'onovolokna dlja himichnoi pererobki [Preparation of cellulose from flax fiber for chemical processing] / V. A. Barbash, I. M. Dejgun // Jekotehnologii i resursoberezhenie. – 2001. – № 1. – S. 19-22.
 4. Barbash V. A. Otrimannja nitroceljuloznogo laku z vitchiznjanoi roslinnoi sirovini [Getting nitrocellulose varnish from native plant material] / V. A. Barbash, I. M. Dejgun, Ju. M. Sidorenko // Naukovi visti NTUU «KPI». – 2000. – № 4. – S. 141-144.
 5. Obolenskaja A. V. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy [Laboratory works on wood and cellulose chemistry] / A. V. Obolenskaja, Z. P. El'nickaja, A. A. Leonovich. – M. : Jekologija, 1991. – 320 s.
-

УДК 676.017.57

ДЕМИШОК Т. І. асп., АНТОНЕНКО Л. П. к.х.н. доц.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИКОРИСТАННЯ ПАРААРАМІДНИХ ВОЛОКОН ТА ФІБРИДІВ У ВИРОБНИЦТВІ ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІДВИЩЕНОЇ ТЕРМОСТІЙКОСТІ

Досліджено вплив поліпарафеніленізофталамідних (параарамідних) фібридів Тварон, як зв'язувального, в композиції з параарамідними волокнами Тварон на показники електроізоляційного матеріалу з підвищеною термостійкістю. Показано, що використання параарамідних фібридів, як зв'язувального параарамідних волокон, є перспективним, а збільшення частки зв'язувального в композиції збільшує руйнівне зусилля та електричну міцність параарамідного паперу.

Ключові слова: *параарамідні волокна, параарамідні фібриди, зв'язувальне, термостійкий електроізоляційний матеріал, руйнівне зусилля, електрична міцність.*

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. Для виготовлення електротехнічних виробів широко використовують намотувальний, трансформаторний, кабельний, телефонний та інші види паперу з целюлози. Просоченням паперової ізоляції досягаються високі електричні характеристики, проте залишається проблема відносно низької термостійкості, що обмежує можливість підвищення робочої температури електрообладнання. Протягом тривалого часу в умовах високих температур стабільно можуть працювати тільки ті електроізоляційні матеріали, в яких хімічні та структурні перетворення відбуваються при значно вищих температурах, ніж робоча температура ізоляції [1]. Після старіння паперової ізоляції в середовищі мінеральної оливи колір ізоляції темніє, втрачається електрична та механічна міцність, зменшується ступінь полімеризації, папір стає вологим та кислим, утворюються побічні продукти в оливі [2]. Покращення діелектричних властивостей електроізоляційних видів паперу досягають шляхом хімічного оброблення паперу (ацетилювання, цианетилювання та ін.), а також введенням у композицію паперу хімічних добавок чи синтетичних волокон (поліпропіленових, поліетиленових, полістирольних, арамідних та ін.) [3].