УДК 676.014:676.017

СПОСОБЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ершова О.В., Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: lvch67@ mail.ru

Статья посвящена рассмотрению актуальной проблемы создания новых видов целлюлозных композиционных материалов. В работе представлен анализ основных тенденций развития современной химии полимеров. Рассмотрены методы структурной модификации целлюлозы, позволяющие улучшить механические свойства волокон и пленок. Проанализированы основные реакции классической химии, используемые для модификации целлюлозы. Рассмотрены особенности химической природы целлюлозных волокон, которые необходимо учитывать в процессах химической модификации. Проанализировано влияние функциональных групп целлюлозы на химические закономерности протекания процессов полимеризации и сополимеризации. Представлены технологические особенности процессов обработки целлюлозных материалов. Проанализированы основные физико-химические аспекты получения новых видов целлюлозных материалов. Рассмотрены основные области применения модифицированных продуктов целлюлозы. Дана характеристика свойств полученных материалов.

Ключевые слова: целлюлоза, модификации, свойства, продукт, композиции, управление

THE METHODS OF CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSE TO CREATE NEW COMPOSITE MATERIALS

Ershova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@ mail.ru

The article is devoted to actual problems of creation of new types of cellulosic composite materials. The paper presents the analysis of the main trends of development of modern polymer chemistry. The considered methods of structural modification of cellulose, which allows to improve the mechanical properties of fibers and films. Analyzed the main reactions of classical chemistry used for modification of cellulose. The peculiarities of the chemical nature of cellulose fibers that need to be considered in processes of chemical modification. Analyzed the influence of functional groups of cellulose for chemical regularities of the processes of polymerization and copolymerization. Presented the technological features of processing of cellulosic materials. Analyses the main physico-chemical aspects of production of new types of cellulosic materials. Reviewed the main applications of modified cellulose products. The characteristic properties of the obtained materials.

Keywords: cellulose, modification, properties, product, composition, management

Методы физико-химической обработки бумаги не всегда позволяют менять свойства готового материала в необходимых пределах. К тому же физико-химические методы обработки бумаги-основы не обеспечивают придания композиционному целлюлозному материалу принципиально новых свойств [5, 8, 10, 11]. Методы химической модификации непосредственно целлюлозы позволяют получать на основе модифицированных волокон новые виды бумаг с заранее заданными эксплуатационными свойствами [1, 2, 3, 6, 7].

Одним из направлений развития современной химии полимеров (как синтетических, так и природных) является модификация полимеров для получения материалов с новыми, заранее заданными свойствами [4, 9]. Эта задача может решаться различными путями в зависимости от химической природы полимера, условий его переработки, свойств и областей применения получаемых изделий.

Целлюлозные волокна по сравнению с синтетическими волокнами обладают как рядом преимуществ (большая гигроскопичность, более высокая термостойкость, лучшие гигиенические свойства, более низкая стоимость), так и рядом существенных недостатков (горючесть, сминаемость, малая устойчивость к действию микроорганизмов, невысокая эластичность) [1, 2].

Основными методами модификации, которые могут быть использованы для устранения указанных недостатков и придания целлюлозе новых ценных свойств, являются структурная и химическая модификации.

Методы структурной модификации целлюлозы основаны на направленном изменении взаимного расположения и степени ориентации макромолекул и особенно элементов надмолекулярной структуры в целлюлозном волокне. Такие изменения наблюдаются при обработке целлюлозных волокон растворами щелочей (процесс мерсеризации). Этими методами можно значи-

тельно улучшить механические свойства волокон и пленок, но нельзя придать им новые свойства.

Методы химической модификации основаны на направленном изменении химического состава и строения любого из трех компонентов целлюлозного волокна – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина – за счет осуществления химических реакций [1, 10].

Для химической модификации целлюлозы используются все реакции классической химии целлюлозы, но практическое значение имеют следующие процессы:

– реакции этерификации;
– реакции алкилирования;
– привитая сополимеризация.

Процессы этерификации или алкилирования сводятся к частичной замене в макромолекуле целлюлозы гидроксильных групп на ацетильные, метильные, карбоксиметильные, цианэтильные, оксиэтильные и другие. Эти реакции сыграли большую роль в получении разнообразных производных целлюлозы, а также для улучшения бумагообразующих свойств волокон.

Синтез привитых сополимеров является одним из наиболее перспективных методов химической модификации целлюлозы. Для синтеза привитых сополимеров целлюлозы могут быть использованы все методы, применяемые для синтеза других полимеров, но практически перспективным является метод радикальной полимеризации.

При модифицировании целлюлозных волокон следует учитывать следующие особенности:

– химические превращения функциональных групп в макромолекуле целлюлозы протекают, как правило, в гетерогенной среде в условиях заторможенной диффузии реагента в волокно, особенно в кристаллические области надмолекулярной структуры целлюлозы.

– ацетильные связи между макромолекулами целлюлозы малоустойчивы к действию минеральных кислот, поэтому химические превращения целлюлозы необходимо осуществлять в таких условиях, в которых разрыв ацетильных связей, приводящий к снижению молекулярной массы и ухудшению механических свойств целлюлозных материалов, происходит в минимальной степени.

Целлюлоза, как многоатомный спирт, может давать сложные эфиры неорганических и органических кислот, простые эфиры, алкоголяты, продукты окисления (кислоты), галогениды, аминопроизводные, комплексные соединения и т.д. Наиболее важными производными целлюлозы являются ее сложные и простые эфиры. Образование эфиров целлюлозы теоретически возможно для всех неорганических и органических кислот, но практическое значение имеют немногие из них.

Большинство реакций целлюлозы начинается в гетерогенной среде. В ходе некоторых реакций целлюлоза переходит в раствор, и они заканчиваются в гомогенной среде.

Спиртовые гидроксильные группы целлюлозы – это полярные группы, которые могут замещаться нуклеофильными группами или соединениями в сильнокислом растворе. В каждом глюкозном звене содержатся три ОН-группы, что делает возможным образование моно-, ди- и триэфиров целлюлозы. Водородные связи между ОН-группами целлюлозы при этерификации частично или полностью разрываются. Введение сложноэфирных групп увеличивает расстояние между цепями целлюлозы, и ее надмолекулярная структура изменяется или даже разрушается.

Эфиры целлюлозы различаются по степени полимеризации (СП), степени замещения (СЗ) и растворимости в воде или органических растворителях. Исходным сырьем для получения эфиров целлюлозы являются хлопковая и древесная целлюлоза, предназначенная для химической переработки.

Нитрат целлюлозы образуется в результате взаимодействия между ОН-группами целлюлозы и азотной кислотой. Нитраты целлюлозы со СЗ 1,8-2,0, растворимые в этаноле, используют для получения целлулоидной пленки и лаков. Нитраты со СЗ 2-2,3, растворимые в метаноле, ацетоне, сложных эфирах – для производства лаков и клеев. Нитраты со СЗ 2,2-2,8, растворимые в ацетоне, – для производства взрывчатых веществ.

Для получения нитратов со СЗ до 1,5 (этерификация примерно 50% ОН-групп) применяют 77,5%-ную азотную кислоту. Нитраты со СЗ 2 получают при использовании безводной азотной кислоты. Для достижения более высокой степени замещения применяют нитрующие смеси из азотной и серной кислот. В зависимости от состава нитрующей смеси, температуры и продолжительности нитрования получают нитраты целлюлозы с различными показателями качества.

После нитрования нитраты целлюлозы стабилизируют с целью удаления остаточных кислот, образовавшихся в результате побочных реакций, обрабатывая водными растворами нитрата магния, азотной кислоты, органических кислот, аминами.

Сульфат целлюлозы получают обработкой целлюлозы этерифицирующими сме-

сями: серная кислота с триоксидом серы, серная кислота в жидком диоксиде серы, смесь серной и карбоновых кислот, триоксид серы в диметилформальдегиде (ДМФ). Сульфаты целлюлозы используют в качестве загустителей для типографских красок. Также они обладают ионообменными свойствами.

Фосфат целлюлозы получают обработкой целлюлозы фосфорной кислотой и оксидом фосфора (V) в спиртовом растворе или фосфорной кислотой в карбамиде. Фосфаты целлюлозы обладают огнезащитными и ионообменными свойствами.

Ацетат целлюлозы – наиболее важный из всех сложных эфиров органических кислот. По сравнению с нитратом целлюлозы, ацетаты имеет меньшую воспламеняемость и большую светостойкость.

В промышленности ацетилирование проводят ацетилирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, ледяной уксусной кислоты и катализатора – серной или хлорной кислот. Перед ацетилированием для его ускорения и получения однородного продукта, целлюлозу подвергают предварительному набуханию в воде, уксусной кислоте, растворе аммиака или разбавленной серной кислоте.

В процессе ацетилирования целлюлоза набухает и постепенно растворяется. Далее проводят регенерацию целлюлозы из раствора. В процессе регенерации можно получать ацетатные волокна или пленки (процесс формования волокна). Для формования волокон триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана с метанолом (9:1). Растворы продавливают через фильеры. Отверждение нитей осуществляют испарением растворителя потоком нагретого воздуха [2, 8].

Ацетилированию можно подвергать и бумажные полотна. Частично ацетилированная бумага обладает повышенной прочностью во влажном состоянии за счет образования поперечных связей между карбонильными и гидроксильными группами.

Простые эфиры целлюлозы используют в качестве эмульгаторов, диспергаторов, стабилизаторов в косметической, фармацевтической, пищевой, химической промышленности, в производстве пластмасс, текстильных изделий, цемента и бетона, в качестве загустителей типографских красок и лаков, для изготовления клеев и клеевых красок, в качестве защитных покрытий и пленок.

Предварительно целлюлозу превращают в щелочную целлюлозу или подвергают предварительному набуханию. Введение простых эфирных групп в молекулы целлюлозы придает ей способность к набуханию или даже растворению в холодной воде. Эти свойства зависят от степени и однородности замещения. Замена ОН-групп группами простого эфира вызывает увеличение молекулярной массы в зависимости от СЗ (степени замещения) и размера эфирной группы. В случае гидрофильных заместителей растворимость в воде достигается при относительно низкой степени замещения и сохраняется вплоть до полностью замещенных продуктов. Карбоксиметилцеллюлоза из всех эфиров целлюлозы производится в наибольших количествах. Наиболее распространена натриевая соль Na-КМЦ. Слабое карбоксиметилирование целлюлозы и вискозных волокон улучшает прочностные свойства.

Метилцеллюлозу в промышленности получают обработкой щелочной целлюлозы газообразным или жидким метилхлоридом. Получают метилцеллюлозу со степенью замещения вплоть до 3,0.

Гидроксиэтилцеллюлозу получают действием окиси этилена на щелочную целлюлозу. В промышленности получают три типа гидроксиэтилцеллюлозы: растворимую в водном растворе гидроксида натрия с СЗ 0,3-0,4; растворимую в воде с СЗ 0,5-2,5; высокозамещенную с СЗ > 2,5. Гидроксиэтилцеллюлоза обладает термопластичными и пленкообразующими свойствами. Слабое гидроксиэтилирование целлюлозы улучшает ее прочностные свойства (разрывную длину, сопротивление излому, прочность на растяжение) и термостабильность, но снижает светонепроницаемость.

В последние годы все большее значение приобретают смешанные простые эфиры целлюлозы. Их получают из щелочной целлюлозы одновременной обработкой метилхлоридом и окисью этилена. В зависимости от соотношения реагентов можно получить целлюлозные композиционные материалы с заданными эксплуатационными свойствами.

Таким образом, для новых целлюлозных композиционных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, а так же с заданным балансом сорбционных свойств поверхности готового материала, целесообразно применять методы химической модификации непосредственно целлюлозы. Это позволит значительно расширить спектр материалов на основе целлюлозного сырья.

Список литературы

1. Аким Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности Текст. / Э.Л. Аким. – М.: Лесная промсть. – 1986. – 248 с.

2. Аким Э.Л. Обработка бумаги (основы химии и технологии обработки бумаги и картона). – М., 1979.

3. Козлов П.В. Физико-химия эфирцеллюлозных пленок Текст. / П.В. Козлов. – М.: Госкиноиздат. 1948. – 479 с.

4. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Исследование влияния химического состава углеводородной части различных видов целлюлозных волокон на физико-механические свойства бумаг для гофрирования // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – № 8. – С. 52-55.

5. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Ершова О.В. Исследование влияния качества исходного сырья на прочностные свойства картонных втулок // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – С. 254.

6. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 250.

7. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Т. 10. № 24. – С. 44812–44814.

8. Пузырев С.А. Технология обработки и переработки бумаги / С.А. Пузырев, Т.С. Бурова, С.П. Кречетов, П.Т. Рыжов: Учебник для техникумов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 312 с.

9. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона [Текст]: учеб. пособие. – Санкт-Петербург, 2013. – 151с.

10. Grant J., Young J., Waston B. Paper and board manufacture Text. / J. Grant, J. Young, B. Waston. London. – Technical division british paper and board industry federation, 1978. – P. 166–183.

11. Создание новых видов многослойных композиционных материалов общего и специального назначения с разработкой их промышленной технологии. Патентный отчет Текст. / ЦНИИБ. 2001. – 1-3 т., № гос. рег. 12 345.