

УДК 676.1.022.1:668.743.54

**А. В. Вураско, Е. И. Фролова, О. В. Стоянов**

**ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Ключевые слова: целлюлоза, сорбция, капиллярная впитываемость, сверхвысокочастотная обработка, окислительная органосольventная делигнификация.*

*Исследованы способы повышения сорбционной емкости и капиллярной впитываемости технической целлюлозы из недревесного растительного сырья. Выданы рекомендации по использованию полученных материалов.*

*Keywords: cellulose, sorption, capillary absorbency, the microwave treatment, oxidation of organic solvent delignification.*

*Explored ways to improve the sorption capacity and capillary absorption of non-wood pulp plant materials. Issue recommendations on the use of the materials received.*

**Введение**

В настоящее время сорбционные материалы применяются в промышленности [1], фармакологии [2], при оценке экологического мониторинга и защите природной среды [3]. В связи с этим, особый интерес представляют природные полимеры растительного происхождения, в частности техническая целлюлоза из недревесного растительного сырья.

Целью данной работы является изучение способов повышения сорбционной емкости и капиллярной впитываемости технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса полученной окислительно-органосольventным способом.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- на основе предварительных исследований получена техническая целлюлоза с заданными свойствами [4];
- для повышения сорбционных свойств и капиллярной впитываемости последовательно исследован механический массный размол и сверхчастотная (СВЧ) обработка целлюлозы;
- изучены характеристики полученных материалов и предложены рекомендации по их применению.

**Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования использовали техническую целлюлозу из шелухи риса и соломы овса, следующего состава (табл. 1).

Получение технической целлюлозы проводили в термостатированной колбе, снабженной обратным холодильником, перемешивающим устройством и термометром, при следующих условиях:

- для шелухи риса: расход равновесной перуксусной кислоты (рПУК) - 0,8 г/г абсолютно сухого сырья (а.с.с.); подъем температуры до 90 °С – 30 мин; варка при температуре 90 °С – 90 мин; гидромодуль 1:10;
- для соломы овса: расход рПУК -0,4 г/г а.с.с.; подъем температуры до 90 °С – 30 мин; варка при температуре 90 °С – 90 мин; гидромодуль 1:10.

**Таблица 1 - Химический состав технической целлюлозы**

Компоненты, %	Техническая целлюлоза, полученная из:	
	соломы овса	шелухи риса
α – целлюлоза [ГОСТ 6840-78]	77,7±0,2	79,3±0,2
Массовая доля лигнина [ГОСТ 11960-79]	2,1±0,2	3,0±0,2
Минеральные вещества [5]	0,07±0,05	0,05±0,05
pH водной вытяжки [ГОСТ 12523-77]	6,9±0,2	6,9±0,2

После процесса делигнификации техническую целлюлозу промывали дистиллированной водой и анализировали. Результаты физико-химических показателей технической целлюлозы представлены в таблице 2.

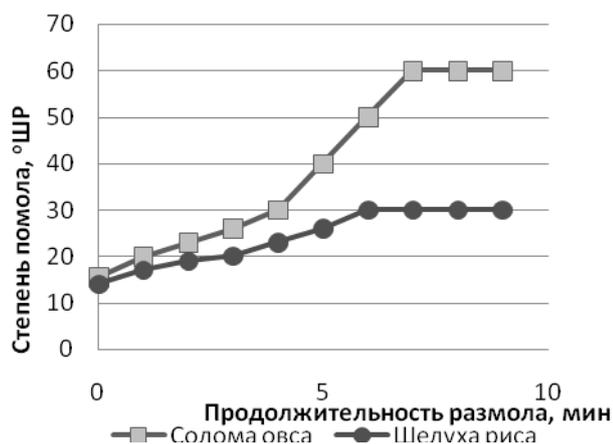
**Таблица 2 - Физико-химические показатели технической целлюлозы**

Показатели	Техническая целлюлоза из			
	соломы овса		шелухи риса	
Степень помола, °ШР	16	60	14	30
Адсорбционная способность, мг/г [5]	35,4±0,3	38,4±0,3	46,6±0,3	58,0±0,3
Сорбционная способность по йоду, мг/г [4]	10,5±0,2	20,7±0,2	45,5±0,2	64,2±0,2
Набухание в растворе 17,5% NaOH [ГОСТ 7516-75]	300±20	300±20	350±20	500±20
Водоудержание, % [4]	150±10	220±10	190±10	280±10
Капиллярная впитываемость воды, мм [ГОСТ 12602-93]	18,0±1	13,0±1	27,0±1	18,0±1
Длина волокна, мм [4]	1,6	1,4	0,8	0,5
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup> [ГОСТ 12605-97]	95±1	99±1	100±1	150±1

На сорбционные свойства волокнистых материалов значительное влияние оказывает степень помола. Исходная степень помола представлена в таблице 2. Изменение степени помола достигается размолом. При размоле волокон, как правило, протекает два процесса: внешнее и внутреннее фибриллирование, что приводит к повышению сорбционных свойств и укорачивание волокон, что является нежелательным явлением. Внешнее и внутреннее фибриллирование это процесс расщепления волокон на фибриллы в продольном направлении. При этом происходит значительное увеличение наружной поверхности волокон, усиление адсорбции воды, набухание волокон и повышение их гибкости. Освобождающиеся на наружной поверхности гидроксильные группы позволяют повышать механическую прочность, впитывающую способность и другие показатели. При сближении волокон на расстояние 2,4...2,7 Å возможно образование водородных связей [6, 7].

Размол технической целлюлозы проводили в лабораторном ролле при следующих условиях: концентрация массы – 1%, температура – 20°C.

Динамика размола представлена на рисунке 1.



**Рис. 1 - Динамика размола технической целлюлозы из недревесного растительного сырья**

Из рисунка 1 видно, что начальная степень помола для целлюлозы из соломы овса составляет 16°ШПР, а для целлюлозы из шелухи риса – 14°ШПР.

Размол целлюлозы из соломы овса можно описать тремя периодами:

- первый период наиболее медленный, продолжительность его составляет до 4 минут, это обусловлено большими затратами энергии на разрушение внутренних связей клеточной стенки волокна;

- второй период, характеризуется более интенсивным размолем и обусловлен внутренней фибрилляцией волокон;

- третий период начинается с 7 минуты, характеризуется достижением максимальной степени помола 60°ШПР, дальнейшее продолжение процесса не приводит к изменению степени помола.

Целлюлоза из шелухи риса размалывается равномерно и достигает максимальной степени помола – 30°ШПР за 6 минут. В данном случае такая степень

помола является предельной, что связано с шириной ножей размалывающей гарнитуры ролла, которая соизмерима с длиной волокна целлюлозы из шелухи риса (0,08...0,1 мм).

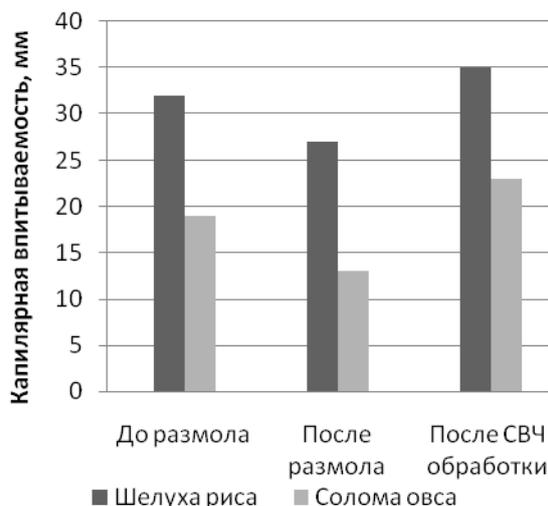
Из полученных образцов технической целлюлозы с максимальной степенью помола в лаборатории на листоотливном аппарате «ЛОА-1» получали бумажные отливки массой 100г/м<sup>2</sup>.

Для образцов были определены физико-химические показатели, представленные в таблице 2. Из полученных результатов видно, что при увеличении степени помола происходит рост показателей адсорбционной способности, водоудержания, набухания в растворе щелочи, впитываемости при одностороннем смачивании. Следует отметить существенное увеличение показателя сорбционной емкости по йоду: в 1,5 и 2 раза для целлюлозы из шелухи риса и соломы овса, соответственно. Следствием процесса размола является укорочение длины волокон на 12,5 % (для целлюлозы из соломы) и 37,0 % (для целлюлозы из шелухи риса).

При увеличении степени помола волокна становятся гибкими и эластичными, способствуя при отливе, получению более плотной бумажной отливки. Следствием этого, является снижение показателя капиллярной впитываемости для целлюлозы из соломы овса и шелухи риса в 1,3 и 1,5 раза соответственно.

Следующим этапом повышения сорбционных свойств технической целлюлозы (в виде бумажных отливок) было изучение влияния СВЧ обработки. Обработку проводили при условиях: мощность – 800 Ватт, влажность исходных образцов – для целлюлозы из шелухи риса – 5,3%, для целлюлозы из соломы овса – 3,5 %. Интервал отбора проб – 10 секунд [8].

Экспериментально установлено, что максимальное значение капиллярной впитываемости достигается за 40 секунд СВЧ обработки и составляет для целлюлозы из соломы овса – 23 мм, из шелухи риса – 35 мм (рис. 2). Увеличение продолжительности обработки не приводит к изменению показателей.



**Рис. 2 - Зависимость капиллярной впитываемости от степени помола целлюлозы и времени обработки СВЧ**

Для сорбционной емкости по йоду максимальные значения достигаются при продолжительности СВЧ обработки 30 секунд и составляют для целлюлозы из соломы овса – 30,6 мг/г, из шелухи риса – 71,4 мг/г (рис. 3). Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к изменению показателя.

Полученные значения после СВЧ обработки остаются неизменными более 60 суток и можно считать их необратимыми.

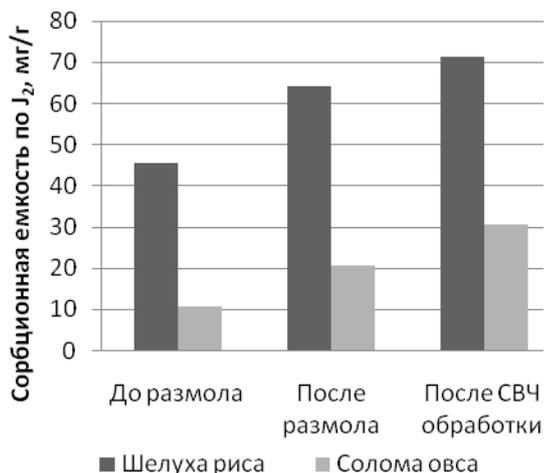


Рис. 3 – Зависимость сорбционной емкости по йоду от степени помола целлюлозы и времени обработки СВЧ

### Выводы

1. Изучены способы повышения сорбционной емкости и капиллярной впитываемости технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса путем массового размола и СВЧ обработкой материалов. Установлено, что:

- сорбционные свойства при механическом массовом размолу увеличивается для целлюлозы из соломы овса в 2 раза, для целлюлозы из шелухи риса в 1,5 раза;

- капиллярная впитываемость снижается для целлюлозы из соломы овса и шелухи риса в 1,3 и 1,5 раза соответственно;

2. Выявлено, что последующая сверхчастотная обработка приводит к повышению сорбционной емкости для целлюлозы из соломы овса в 1,4 раза, для целлюлозы из шелухи риса в 1,2 раза. Капиллярная впитываемость при этом также увеличивается и несколько превышает первоначальные значения;

3. Обнаружено, что полученные материалы обладают высокими значениями сорбционной емкости и капиллярной впитываемости, одновременно, что позволяет рекомендовать их в качестве твердофазных матриц для изготовления тест-средств при определении загрязнений воды.

### Литература

1. *А.В. Вураско* Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья // *Дрикер Б.Н., Э.В. Мертин, В.П. Сиваков, А.Ф. Никифоров, Т.И. Маслакова, Е.И. Близнякова* // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2012. - №6. – С. 128-132
2. *А.В. Вураско* Получение пищевых волокон из шелухи и соломы риса и овса. /*Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова* // Фармация и общественное здоровье. Материалы VМеждунар. конф. - Екатеринбург, 2012. - С. 118-120
3. *А.В. Вураско* Исследование свойств полимерных материалов из соломы и шелухи овса // *Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, Е.И. Близнякова, А.Ф. Никифоров, О.В. Стоянов* // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2012. - №20. – С.155-158
4. *А.Р. Минакова* Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: Дисс. канд. техн. наук: 05.21.03/ *А.Р. Минакова*/ – Архангельск.-2008-151с.
5. *А.В. Оболенская* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы/ *З.П. Ельницкая, А.А. Леонович*. - М.: 1991. – 320 с.
6. *Фляте Д.М.* Технология бумаги / *Д.М.Фляте*. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 440 с.
7. Технология целлюлозно-бумажного производства в III томах. Том II. Сырье и производство полуфабрикатов. Часть 2. Производство полуфабрикатов. СПб: Политехника, 2003. 633 с.
8. *Побединский В.С.* Активирование процессов отделки текстильных материалов энергией электромагнитных волн ВЧ, СВЧ и УФ диапазонов / *В.С. Побединский*. Иваново : ИХР РАН, 2000. – 128 с.

© **А. В. Вураско** – зав. каф. химии древесины и технологии целлюлозно-бумажного производства УГЛТУ; **Е. И. Фролова** – аспирант той же кафедры; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru.