МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю.В. Титова, В.Г. Стокозенко, В.А. Титов, Л.А. Кузьмичева

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, jvt@isc-ras.ru

Плазмохимические процессы, инициируемые действием газовых разрядов на воду и растворы электролитов, представляют интерес в связи с перспективами их применения для уничтожения болезнетворных микроорганизмов, очистки воды от токсичных примесей, а также для модифицирования полимерных материалов. Актуальной задачей является разработка методов получения качественной целлюлозы для производства нановолокон и биодеградируемых композиционных материалов на их основе с использованием в качестве сырья стеблей однолетних растений. При этом наиболее длительные и энергоемкие процессы связаны с разрушением лигно-углеводородного комплекса и удалением лигнина. В настоящей работе показано, что можно интенсифицировать процессы делигнификации льняного сырья, используя его плазмохимическую обработку. Целлюлозу получали в две стадии: сначала образцы подвергали плазмохимической обработке в растворе азотной кислоты (0.01 моль/л) в течение 5 – 40 мин при токе разряда 200 мА, а затем кипятили в растворе HNO3. После этого образцы нейтрализовали в растворе NaOH, промывали и отбеливали пероксидом водорода. Для сравнения использовали препараты, полученные без плазмохимической обработки, или при обработке в растворе NaOH (0.01 моль/л) с последующим кипячением в щелочной среде. Для возбуждения разряда использовали источник питания с напряжением до 2 кВ (50 Гц), которое подавали на графитовые электроды, заключенные в стеклянные трубки и погруженные в раствор. Разряд формировался в парогазовых пузырях, образующихся у поверхности электродов в результате электролиза и кипения жидкости, температура раствора при этом достигала 100 °С. Определяли выход целлюлозы, степень ее полимеризации, содержание лигнина. Регистрировали также спектры излучения разряда и измеряли концентрацию пероксида водорода в растворах после обработки.

Эксперименты показали, что сразу после плазмохимической обработки содержание лигнина в образцах уменьшается на 20 – 30 %, а при последующем кипячении в растворе HNO3 степень его удаления достигает 70 – 81% даже при сокращении длительности этой стадии вдвое по сравнению с традиционной технологией. Последующие процессы промывки и беления снижают содержания лигнина в образцах целлюлозы из льняной костры до 7.8 – 1.1 масс. %, а из волокон льна-межеумка до ~ 0.2 – 0.4 масс. %. При этом достаточно 20 мин плазмохимической обработки. Обработка обоих видов сырья в щелочной среде оказалась менее эффективной, что обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. Во-первых, в кислой среде наблюдается более высокий выход пероксида водорода, а следовательно, и первичных активных частиц – радикалов ОН, реакции с участием которых ведут как к образованию Н2О2, так и к деструкции лигнина. Во-вторых, в кислой среде существует дополнительный канал деструкции лигнина через разрушение простых эфирных связей в его молекулах с образованием сложных эфиров. Плазмохимическая обработка в обеих средах значительно уменьшает содержание пектиновых веществ в волокне, что приводит к разделению лубяных пучков на элементарные и тонкие комплексные волокна. Этому способствует и гидроакустическая кавитация, сопровождающая горение разряда в жидкости.

Следует отметить также, что качество целлюлозы не уступает соответствующим показателям для целлюлозы, полученной по традиционной технологии.