

УДК:539.141

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

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

Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: jvt@isc-ras.ru

Аннотация

Были изучены некоторые эффекты с использованием газоразрядной активации в растворах. Показано, что действие плазменного раствора может быть эффективным методом модификации целлюлозосодержащих материалов. Это обеспечивает фунгицидными свойствами волокнистые материалы при обработке, повышение их сорбционных свойств; предварительная газоразрядная обработка позволяет сократить время реакции в некоторых традиционных химических процессах модификации целлюлозного материала.

Ключевые слова: полимер, плазма, целлюлоза, газовый разряд, волокна, наноматериалы

Введение

Опыт исследований и промышленного применения процессов модифицирования полимерных пленок и текстильных материалов в плазме пониженного давления показал не только перспективность такого подхода, но и его ограничения. В первую очередь эти ограничения связаны с очень высокой химической активностью плазмы, и как следствие, с низкой селективностью действия на обрабатываемый материал. Высокая стоимость вакуумного оборудования и сложность объединения в одном технологическом цикле вакуумных операций с традиционными химическими процессами, которые реализуются в жидких средах, также сдерживают распространение технологий, основанных на использовании плазмы пониженного давления. Все это стимулирует поиск новых плазмохимических методов модификации полимеров. Одним из возможных путей решения проблемы является использование газоразрядной активации химических процессов в растворах. Исследования, выполненные под руководством профессора А.И. Максимова, показали, что использование газовых разрядов атмосферного давления с электролитными электродами позволяет совместить способность плазмы инициировать окислительно-восстановительные реакции с возможностями достижения избирательности процессов в растворах [1, 2]. Такой подход может быть весьма эффективным при модификации целлюлозных полимерных материалов.

В настоящее время на мировом потребительском рынке завоевывают популярность материалы из разнообразных видов лубяных волокон (джутовое, пеньковое, вырабатываемое из без наркотических сортов конопли, кенафа, рами и др.). Отличаясь жесткостью, эти волокна до недавнего времени применялись только для производства технического текстиля, веревочно-канатных изделий, теплоизоляционных материалов для строительства. Основным недостатком этих волокнистых материалов является их жесткость, обусловленная высоким содержанием лигнина.

Химически связанный с целлюлозой лигнин «армирует» элементарные волокна и скрепляет их в длинные и прочные комплексные пучки. Однако в последние годы многие европейские страны активно используют этот ресурс для создания принципиально новых видов волокон путем модификации исходного сырья. В России работы по созданию технологий получения ценного волокнистого сырья из указанных природных материалов с привлечением методов физико-химических воздействий находятся на стадии поисковых исследований, однако полученные к настоящему времени результаты показали перспективность этого направления. В работах, выполненных в ИХР РАН и направленных на создание основ плазменно-растворной модификации природных целлюлозных материалов с целью получения новых видов сырья для текстильной промышленности, было показано следующее. Сочетание плазмохимической обработки с усовер-

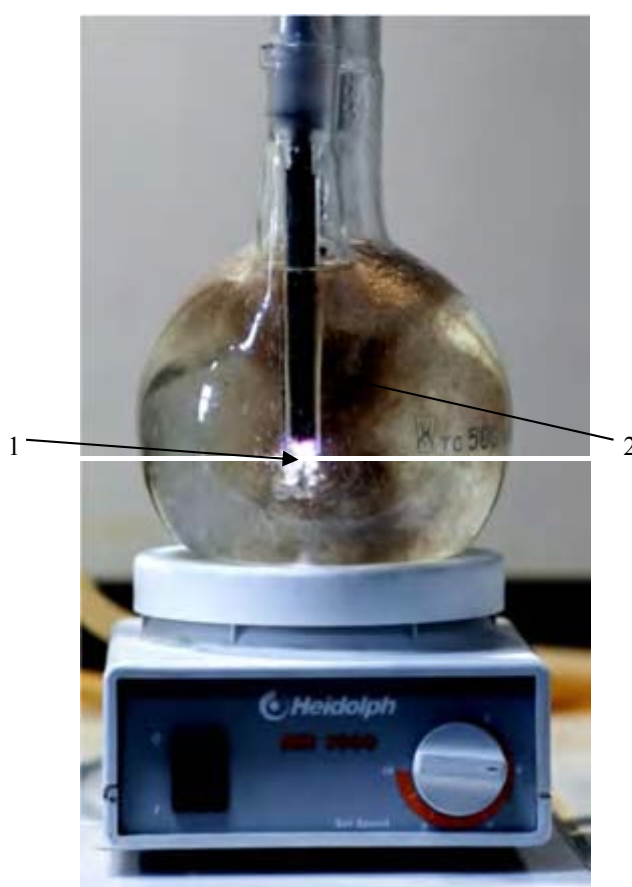
шенствованными традиционными технологиями может быть эффективным методом делигнификации лубяных волокон [3,4].

Использование плазменно-растворной обработки обеспечивает выполнение задач, лежащих в основе модифицирования лубяного волокна: удаление лигнина из волокна не менее чем на 50%, распад лубяных пучков на элементарные и тонкие комплексные волокна без значительного повреждения целлюлозной составляющей. Активация химических превращений в лигнине под действием разряда в объеме раствора электролита осуществляется при минимальных количествах химических реагентов, вплоть до использования техниче-

ской воды. Последующая щелочная обработка волокнистых материалов успешно протекает в растворах с пониженной концентрацией щелочи при трехкратном сокращении длительности процесса без использования специальных делигнифицирующих агентов.

Результаты и их обсуждение

Для модифицирования лубяных материалов использовали газовый разряд, возбуждаемый в объеме раствора электролита, обработку проводили в лабораторном реакторе (рис. 1).



1 – плазма, 2 – обрабатываемый материал

Рис. 1 – Обработка целлюлозного материала газовым разрядом в объеме раствора электролита

Разряд возбуждался у торцов цилиндрических графитовых электродов диаметром 6 мм, помещенных в стеклянные трубки и погруженных в раствор. Объем раствора составлял 500–800 мл, время обработки материалов – 10 – 25 мин, ток разряда – 200–400 мА. Температура раствора в процессе обработки составляла 90–100°C.

При прохождении тока электролиза в результате газовой выделении у поверхности электродов образуются парогазовые пузырьки, размыкающие электрическую цепь. Электрический пробой газа приводит к появлению нестационарных разрядов и генерации активных частиц как в зоне плазмы, так и в контактирующем с ней растворе.

Исследовались возможности применения плазмохимической обработки для решения следующих задач:

- 1) придание фунгицидных свойств лубяным волокнам;
- 2) получение целлюлозы высокой степени чистоты из «легкой древесины»;
- 3) повышение сорбционной способности целлюлозных материалов.

1. Придание фунгицидных свойств лубяным волокнам.

Придание фунгицидной активности природным волокнам является важной задачей, поскольку присутствие плесневых грибов и дрожжей на поверхности лубяных материалов, а также в воздухе цехов по их переработке вызывает острые и хронические заболевания работников. В экспериментах использовали образцы суровых (не прошедших никакой предварительной химической обработки) волокон

льна (ГОСТ 9394–76) и конопли (ГОСТ 9993–74). После плазмохимической обработки (ПХО) образцы волокон высушивали и хранили на воздухе в течение пяти и десяти суток. Затем проводили микробиологические исследования по методике, описанной в [5]. Смывы с волокон помещали на питательную среду (мясопептонный агар) и термостатировали в течение 48 часов при 37 °С. Характер микроорганизмов изучали по морфологическим и культуральным признакам. Для сравнения использовали необработанные льняные и конопляные волокна, а также волокна после кипячения в 0.01 М растворе NaOH в течение 15 мин без плазмохимической обработки.

Результаты микробиологических тестов представлены в табл. 1. Полученные данные показали, что основной вклад в придание фунгицидных свойств волокнистым материалам дает плазмохимическая обработка.

Таблица 1 – Результаты микробиологических испытаний лубяных волокон

Режим обработки	Наблюдавшийся эффект
Льняное волокно	
Без обработки	Сплошной рост микрофлоры (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
Кипячение в 0.01 М NaOH, 15 мин	Заращение отдельных участков образца (~30%) колониями микроорганизмов (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 15 мин, вода, 0,2 А	Одна колония кистевидной плесени
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,4 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 10 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, хранение на воздухе 10 дней	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
Конопляное волокно	
Без обработки	Сплошной рост микрофлоры (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
Кипячение, 15 мин, 0.01 М NaOH	Заращение отдельных участков образца (~30%) колониями микроорганизмов (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
ПХО, 10 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А хранение на воздухе 10 дней	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы

Рост плесневых грибов и дрожжей на волокнах льна и конопли практически полностью подавляется уже после 10-минутного воздействия плазмы с использованием в качестве среды как раствора щелочи, так и воды. В то же время кипячение материалов в растворе щелочи без воздействия плазмы не приводит к подавлению роста микроорганизмов. Фунгицидный эффект сохраняется длительное время.

Так, степень разрастания тест-культуры *Candida albicans* на поверхности волокон, прошедших ПХО и хранившихся после этого 30 дней в нестерильных условиях, составила около 50%. Поверхность исходных волокон, как и волокон после традиционной химической обработки, зарастала грибом на 100%.

Фунгицидный эффект обработки может быть обусловлен несколькими факторами.

Во-первых, это непосредственное действие активных агентов плазмы (заряженных частиц, квантов УФ излучения и радикалов) на микроорганизмы.

Во-вторых, гибель микрофлоры может быть вызвана реакциями радикалов OH , HO_2 и пероксида водорода, которые образуются в жидкой фазе под действием разряда [1,2].

В-третьих, нельзя исключить фунгицидное действие соединений фенольного типа, формирующихся на поверхности обрабатываемого материала в результате окислительной деструкции лигнина и молекул целлюлозы [4, 6].

Таким образом, выполненные исследования показали, что плазмохимическая обработка не только ведет к структурно-химическим изменениям целлюлозы и повышает эффективность делигнификации льняных и конопляных волокон, но и является эффективным инструментом для придания природным волокнам фунгицидных свойств.

2. Получение целлюлозы из «легкой древесины»

Разработка новых способов выделения высококачественной целлюлозы из ранее не-

используемого грубого волокна и стеблей льняных однолетних культур (так называемой «легкой древесины») в настоящее время является весьма актуальной задачей. В экспериментах использовали льняную костру и волокно, выделенное из стеблей масличных сортов льна. Содержание лигнина в исходных образцах составляло 29,4 и 7,3% соответственно. Плазменно-растворную обработку проводили в 0.01 М растворе HNO_3 . После этого образцы материалов обрабатывали в соответствии со стандартным технологическим регламентом (в 5%-ном растворе азотной кислоты при 100 °С) волокно – 1,5 часа, льняную костру – 2 часа.

Последующие операции щелочной экстракции, промывки и беления пероксидом водорода проводили по стандартным методикам. Для контроля использовали образцы целлюлозы, полученные без плазмохимической обработки сырья. Выход целлюлозы определяли по массе высушенного продукта, степень полимеризации – по вязкости растворов полученной целлюлозы в фосфорной кислоте, содержание остаточного лигнина – сернокислотным методом.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты плазмохимической обработки льноматериалов

Результаты обработки	Сырье			
	Волокно масличного льна		Льняная костра	
	I	II	III	IV
Выход целлюлозы, %	63.2	64.9	41	42.8
Остаточный лигнин, %	2.6	2.4	15	11.2
Степень полимеризации целлюлозы	830	690	700	640

I – получение целлюлозы стандартным методом (азотнокислая варка 3 часа);

II – получение целлюлозы с использованием предварительной ПХО (20 мин) и последующей азотнокислой варки (1.5 часа)

III – получение целлюлозы стандартным методом (азотнокислая варка 4 часа);

IV – получение целлюлозы с использованием предварительной ПХО (20 мин) и последующей азотнокислой варки (2 часа)

На окончательной стадии обработки материала – отбеливании – происходит практически полное разрушение лигнина, что позволяет получить высококачественную целлюлозу с остаточным содержанием лигнина не выше 0.2%. Подчеркнем, что ПХО позволила сократить длительность термической обработки в растворе азотной кислоты в два раза и получить при этом целлюлозу высокого качества.

3. Повышение сорбционной способности целлюлозных материалов

Изучалось влияние плазмохимической обработки на сорбционную способность льняного и конопляного волокна. Суровое волокно обрабатывали в плазменно-растворной системе (0.01 М раствор NaOH): лен в течение 15 мин, коноплю – 20 мин, после чего проводили стандартные технологические операции (отварку и беление). Отварку осуществляли при пониженном в два раза, по отношению к техноло-

гическому регламенту, содержанию щелочи. Полученное таким образом волокно окрашивали красителями различных классов: метиленовым голубым (катионным), прямым ярко-голубым и активным бирюзовым, контролируя количество красителя, оставшегося в красильной ванне. Для сравнения использовали волокно, подготовленное к крашению в соответствии с технологическими регламентами. В случае прямого красителя эффект ПХО оказался незначительным (выборка красителя из раствора увеличилась лишь на 0.3%) При использовании катионного красителя эффект составил ~4%, а активного красителя – 18%. Са-

мый большой эффект плазмохимической обработки наблюдался для красителей, закрепление которых на волокне обеспечивается химическим взаимодействием с целлюлозой. Как показали эксперименты, в результате ПХО в молекулах целлюлозы образуются карбоксильных группы, взаимодействие с которыми и обеспечивает связывание дополнительного количества красителя. Кроме того, необходимо учитывать, что при плазмохимической обработке наблюдается расщепление комплексных волокон на элементарные, что приводит к развитию капиллярно-пористой структуры материала [4].

Таблица 3 – Содержание карбоксильных групп в целлюлозе

Вид целлюлозы	Количество карбоксильных групп, %	
	до ПХО	после ПХО
Льняная	0.08	0.12
Конопляная	0.09	0.13

Литература

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. **2004**. 496 с.

2. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. // Химия высоких энергий. Т. 41. № 6. **2007**. С. 513.

3. Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Maximov A.I. // IEEE Transactions on Plasma Science. **2010**. V. 38, № 4. P.933 – 936.

4. Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Неманова Ю.В., Максимов А.И. // Химия высоких энергий. **2012**. Т. 46. № 5. С. 412

5. Нетрусов А.И. и др. // Практикум по микробиологии. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 608 с.

6. Ignat I., Radu D., Volf I., Pag A., Popa. V. // Cellulose Chem. Technol. **2013**. V. 47. N 5-6. P.

PLASMA-SOLUTION MODIFICATION OF NATIVE CELLULOSE CONTAINING MATERIALS: POSSIBILITIES AND PROSPECTS

Yu.V. Titova, V.G. Stokozenko, V.A. Titov

Institute of Solution Chemistry RAS,
153045, Ivanovo, Academic str., 4, E-mail: jvt@isc-ras.ru

Abstract

Some effects of native cellulose material treatment by underwater gas discharge were under study. Plasma-solution action was shown to be an effective method for modification of such materials. It provides the attachment of fungicidal properties to fiber materials under treatment, the enhancement of their sorption properties; gas discharge pretreatment makes it possible to decrease processing time in some traditional chemical processes of cellulose material modification.

Keywords: polymer, plasma, cellulose, gas discharge, fibers, nanomaterials

**ПЛАЗМАЛЫҚ-ШЕШІМ ӨЗГЕРТУ ТАБИҒИ ЦЕЛЛЮЛОЗА-БАР МАТЕРИАЛДАРДЫ:
МҮМКІНДІКТЕРІ ЖӘНЕ БОЛАШАҒЫ**

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

РАФ Шешімдер химия институты,
153045, Иваново, Академическая к., 4, E-mail: jvt@isc-ras.ru

Аннотация

Кейбір әсерлер газразряд активтендіру шешімдерді пайдаланып зерттелді. Көріп отырғанымыздай, іс-шаралар бұл плазма ерітінді әсері деп целлюлоза материалдар түрлендіру тиімді әдіс болуы мүмкін. Бұл фунгицидтік сипаттарын қамтамасыз етеді талшықты материалдар өңдеу кезінде, олардың сорбциялық қасиеттерін арттыру; Алдын-ала газразряд әсерін мүмкіндік береді реакция уақытын қысқарту кейбір әдеттегі химиялық процестерде целлюлоза материалдарынан өзгерту.

Түйінді сөздер: полимер, плазма, целлюлоза, газ разрядты, талшықтар, наноматериалдар