

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-28-35>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ γ -ОБЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК НА ПРОДУКТЫ ЕЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ

© Борис Григорьевич Ершов, Вадим Борисович Комаров,
Сергей Алексеевич Кулюхин, Александр Федорович Селиверстов*,
Вера Николаевна Бондарева

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4; *e-mail: alex_sel@bk.ru

*Статья поступила 8 июня 2022 г. Поступила после доработки 6 июля 2022 г.
Принята к публикации 17 октября 2022 г.*

Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет уменьшать ее молекулярную массу, изменять молекулярно-массовое распределение, повышать реакционную способность к этерификации и влиять на другие физико-химические характеристики. Приобретенные свойства в свою очередь дают возможность получать из целлюлозы эфиры с заданными качествами. В работе представлены результаты исследования влияния γ -облучения целлюлозы промышленных марок на продукты ее этерификации — лаковые коллоксилины и ксантогенаты. Установлено, что γ -облучение дозами 3 – 5 кГр, предшествующее мерсеризации, приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции ксантогенирования более чем на 30 %. При облучении дозами 20 и 30 кГр получены нитропроизводные, по своим техническим характеристикам (условной вязкости и содержанию азота) соответствующие коллоксилинам разных марок. Показано, что при получении коллоксилинов стадии предгидролиза и уменьшения вязкости нитроцеллюлозы при обработке ее в автоклавах могут быть исключены. Возможно также существенное снижение расхода сероуглерода в технологии получения ксантогенатов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки оптимальных режимов и критериев показателей радиационной предобработки целлюлоз различных марок при нитрации и ксантогенировании на основе изменений их физико-химических свойств с помощью γ -облучения.

Ключевые слова: целлюлоза; γ -облучение; характеристическая вязкость; капиллярная впитываемость; этерификация; ксантогенирование; ксантогенаты; нитрация; лаковые коллоксилины.

STUDY OF THE EFFECT OF γ -IRRADIATION OF INDUSTRIAL GRADE CELLULOSE ON THE PRODUCTS OF ITS ESTERIFICATION

© Boris G. Ershov, Vadim B. Komarov, Sergey A. Kulyukhin,
Alexandr F. Seliverstov*, Vera N. Bondareva

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS (IPCE RAS), 31, korp. 4, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia; *e-mail: alex_sel@bk.ru

Received June 8, 2022. Revised July 6, 2022. Accepted October 17, 2022.

Treatment of cellulose with ionizing radiation (γ -rays, accelerated electrons) provides the possibility to reduce its molecular weight, change the molecular weight distribution, increase the esterification reactivity

and affect other physical and chemical characteristics. The acquired properties, in turn, make it possible to obtain then esters with the desired characteristics. We present the results of studying the effect of γ -irradiation of industrial grades of cellulose on the esterification products, i.e., lacquer colloxylin and xanthogenates. It is found that γ -irradiation at a dose of 3–5 kGy prior to mercerization leads to an increase in the reactivity of the polymer in the reaction of xanthogenation by more than 30%. Nitro derivatives corresponding to the technical characteristics (conditional viscosity and nitrogen content) of colloxylin of different grades were obtained by irradiation at a dose of 20 and 30 kGy. It is shown that the stages of prehydrolysis and reduction of nitrocellulose viscosity during its treatment in autoclaves can be excluded when producing colloxylin. It appeared possible to reduce significantly the consumption of carbon disulfide in the technology of xanthocarbon production. The results obtained can be used in developing optimal modes and performance criteria for radiation pretreatment of cellulose of different grades during nitration and xanthogenation proceeding from changes in their physical and chemical properties upon γ -irradiation.

Keywords: cellulose; γ -irradiation; characteristic viscosity; capillary absorbency; esterification; xanthogenation; xanthogenates; nitration; lacquer colloxylin.

Введение

Целлюлозы различного происхождения (хлопковая, древесная, микробная и др.) обладают существенно отличными свойствами, поэтому так важны методы и средства их унификации для получения материалов с заданными техническими характеристиками. Отметим, что в технологиях переработки химическая модификация целлюлозы получила наиболее широкое применение [1].

Используемые методы, как правило, многостадийны, требуют применения разнообразных химических реагентов в условиях высоких температур и экологически опасны. Методы радиационной обработки, главная особенность которых — способность радиации осуществлять физико-химические преобразования в объеме материала при комнатной температуре, напротив, лишены недостатков, свойственных химическим подходам.

Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет влиять на широкий круг ее свойств. Так, в частности, она дает возможность уменьшать молекулярную массу, изменять молекулярно-массовое распределение (ММР), повышать растворимость в различных средах и реакционную способность к этерификации, а также влиять на морфологию и другие физико-химические характеристики. С помощью приобретенных свойств в свою очередь можно унифицировать исходные целлюлозы и получать из них эфиры с заданными характеристиками [2–6].

Цель работы — исследование модификации технологических характеристик целлюлозы при ее облучении ионизирующим излучением.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали хлопковую целлюлозу Ферганского целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК) (кипа и папка), а также древесную сульфитную

целлюлозу Байкальского ЦБК (папка). Технологические показатели определяли для исходной и γ -облученной целлюлозы.

Влажность целлюлозы определяли высушиванием при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы (ГОСТ 16932–93, ИСО 638–78), содержание α -фракции — в 17,5 %-ном растворе гидроксида натрия с учетом требований технических условий для хлопковой целлюлозы. Для целлюлозы Ферганского ЦБК определяли также смачиваемость. Капиллярную впитываемость целлюлозы оценивали методом Клемма. Характеристическую вязкость и степень полимеризации материала определяли в кадоксеновых растворах (ГОСТ 12602–93, ГОСТ 25438–82).

Облучение целлюлозы проводили на опытно-промышленной γ -установке КУ-500 (диаметр облучаемого объема — 0,6, высота радиально расположенных источников γ -излучения — 1 м). Мощность дозы по бихроматному дозиметру составляла 36 кГр/ч, что исключало сколько-нибудь значительный разогрев материала за время облучения.

Для облучения целлюлозы сформировали пять квадратных пакетов образцов со стороной 30 см, состоящих из целлюлоз Ферганского и Байкальского ЦБК. Внутрь целлюлозных пакетов для контроля поглощенной дозы помещали стандартные пленочные дозиметры типа СО ПД(Ф) Р-5/50.

Чтобы исключить прямое влияние кислорода и озона на облучаемую целлюлозу, пакеты перед облучением запаивали в полиэтилен. Облучение осуществляли без доступа воздуха в интервале поглощенных доз 10–50 кГр (шаг — 10 кГр).

Нитрацию исходной и облученной целлюлозы и стабилизацию нитроэфиров, полученных из целлюлозы различных марок, проводили в режиме получения коллоксилинов. Состав нитрующей смеси, %: HNO_3 — $23,5 \pm 0,4$, H_2SO_4 — $59,9 \pm 0,4$, H_2O — $16,6 \pm 0,1$. Модуль — 1/40, время нитрации при температуре 30°C — 30 мин. После-

дующую стабилизацию осуществляли путем кислой варки в автоклаве в растворе H₂SO₄ (концентрация — 0,2 %, температура — 135 °С, время — 15 мин). Далее определяли содержание связанного азота и другие характеристики нитроэфиров исходных и облученных целлюлоз [7, 8]. Полученные данные обрабатывали с использованием программы Origin 7.0.

Технологические показатели для радиационной предобработки целлюлозы при получении ее эфиров приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Установленные значения характеристической вязкости и рассчитанные по ним степени полимеризации исходной и γ-облученной целлюлоз исследуемых марок представлены в табл. 2.

Для получения нитроцеллюлозы различной вязкости предпочтительнее использовать целлюлозы, облученные дозами 10, 20 и 30 кГр [5, 6]. Низковязкие целлюлозы, облученные дозой 40 кГр и выше, могут быть использованы, по-видимому, для получения коллоксилинов полусекундной вязкости и «порошковой» целлюлозы. При этом в технологической цепочке измельчить их при подготовке к получению эфиров будет тем легче, чем выше поглощенная доза, поскольку снижение степени полимеризации целлюлозы до

200, как правило, соответствует не менее чем четырехкратному снижению ее механической прочности [9, 10].

Радиационная деструкция целлюлозы, протекающая при поглощенных дозах ионизирующего излучения 20 кГр и более, описывается уравнением:

$$\frac{1}{P_V} = \frac{6,24 \cdot 10^{18} mG(S)D}{2N_A} \cdot 10^2 + \frac{U^0 + 1}{2P_V^0} = BD + A, \quad (1)$$

где P_V — средневязкостная степень полимеризации целлюлозы после облучения; $6,24 \cdot 10^{18}$ — коэффициент пересчета поглощенной дозы из кГр в эВ/г; m — молекулярная масса мономерного фрагмента целлюлозы; $G(S)$ — радиационно-химический выход разрывов главной цепи полимера (выход деструкции); D — поглощенная доза; N_A — число Авогадро; U^0 — коэффициент неоднородности Шульца для необлученной целлюлозы; P_V^0 — средневязкостная степень полимеризации необлученной целлюлозы.

В табл. 3 приведены константы A , B для уравнения (1), рассчитанные по данным табл. 2, и значения радиационно-химических выходов деструкции G целлюлозы (R — коэффициент линейной корреляции).

Таблица 1. Технологические показатели для радиационной предобработки целлюлозы при получении эфиров (числитель — продольное (машинное) направление, знаменатель — поперечное направление)

Table 1. Technological indicators for radiation pretreatment of cellulose in the production of esters (numerator — longitudinal (machine) direction, denominator — transverse direction)

Показатель	Целлюлоза		
	Ферганский ЦБК (кипа)	Байкальский ЦБК (папка)	Ферганский ЦБК (папка)
Поверхностная плотность, г/см ²	—	0,7	0,35
Влажность, %	6,0	9,2	6,0
α-Целлюлоза, %	98,8	92,6	98,8
Смачиваемость, г	123	—	—
Капиллярная впитываемость, мм	—	116/112	129/129

Таблица 2. Характеристическая вязкость, дл/г (числитель), и степень полимеризации исходной и γ-облученной целлюлоз (знаменатель)

Table 2. The characteristic viscosity, dl/g (numerator) and the degree of polymerization of original and γ-irradiated cellulose (denominator)

Поглощенная доза, кГр	Целлюлоза		
	Байкальский ЦБК (папка)	Ферганский ЦБК (кипа)	Ферганский ЦБК (папка)
0	3,2039/667	4,8540/1037	5,0627/1085
9,7	1,8789/378	2,5655/526	2,6737/550
19,0	1,5341/305	2,1720/441	2,0594/417
29,8	1,1580/226	1,8145/364	1,6999/340
42,0	1,0866/211	1,4300/283	1,3912/274
50,9	1,0195/197	1,3513/266	1,2729/250

Видно, что целлюлоза Ферганского ЦБК различных типов по исходной степени полимеризации и характеристикам эффективности радиационной деструкции различается несущественно. Вероятно, это объясняется тем, что образцы имеют единый источник сырья и производятся по единой технологии.

Целлюлоза Байкальского ЦБК деградирует при действии ионизирующей радиации более интенсивно по сравнению с ферганской. Существенно более широкий доверительный интервал значений показателя радиационно-химического выхода деструкции для этой марки целлюлозы может быть обусловлен неоднородностью ее химических, молекулярно-массовых, морфологических и структурных характеристик.

Зависимость (1) указывает на возможность получения целлюлоз Ферганского и Байкальского ЦБК и их эфиров с заданными (унифицированными) вязкостными характеристиками по радиационной технологии. Это следует также из прямой дозовой зависимости, описываемой (1), для нитропроизводных, полученных из облученных образцов [5]. При этом зависимости степени полимеризации высоко- и низкоазотных коллоксилинов, полученных из облученной хлопковой и древесной сульфитной целлюлозы, от поглощенной дозы удовлетворительно описываются следующим уравнением [5]:

$$\frac{1}{P_w^r} - \frac{1}{P_w^0} = (k + m\tau)D + K_{\text{эф}}^0 \tau = aD + b, \quad (2)$$

где P_w^0, P_w^r — среднемассовые степени полимеризации исходной целлюлозы и эфиров, полученных из исходной и облученной целлюлоз; k — коэффициент эффективности радиационной деструкции, имеющий одинаковое значение для целлюлозы различных промышленных марок; m — эмпирический коэффициент, характеризующий рост скорости гидролитической деструкции целлюлозы в процессе нитрования с увеличением поглощенной в ней дозы излучения и зависящий от состава нитрующей смеси; τ — время нитрования облученной целлюлозы; D — поглощенная доза ионизирующего излучения; $K_{\text{эф}}^0$ — эффективная константа скорости гидролити-

ческой деструкции необлученной целлюлозы в процессе нитрации; a, b — полуэмпирические коэффициенты.

Отметим, что уравнение (2) применимо и для различных используемых нитрующих смесей.

На основе (2) можно сформулировать условие направленного регулирования характеристической вязкости нитропроизводных целлюлозы ($[\eta] = 0,01P_w$) и, следовательно, их условной вязкости в процессе получения с использованием методов радиационной технологии.

Глубина снижения вязкости нитроэфиров и изменение степени полимеризации при радиационной предобработке целлюлозы зависят от типа целлюлозы и состава нитрующей смеси. Воздействием ионизирующего излучения на целлюлозу можно эффективно регулировать степени полимеризации и вязкость получаемых из нее нитроэфиров [5, 6], что дает возможность исключить из технологической цепочки обычно применяемый метод снижения вязкости нитроцеллюлозы обработкой ее в автоклавах. При этом содержание азота, стойкость и другие физико-химические характеристики получаемых нитроцеллюлоз удовлетворяют требованиям существующих технических условий [5, 11].

Таким образом, с помощью радиационной предобработки хлопковой и древесной целлюлоз можно унифицировать молекулярно-массовые, вязкостные и иные физико-химические характеристики нитропроизводных, получаемых из облученной целлюлозы.

Приобретенные свойства целлюлоз после их облучения позволяют получать нитроэфиры и композиции на их основе с улучшенными качествами. Установлено, что нитроэфиры из предварительно облученной целлюлозы имеют достаточно однородное ММР. Так, коэффициент неоднородности Шульца не превышает 0,1 для нитропроизводных хлопковой целлюлозы и 0,4 для нитроэфиров древесной целлюлозы. Потери массы эфира в результате растворения его низкомолекулярной части в нитрующих смесях не превышают 10 % [12]. Это, в свою очередь, заметно улучшает физико-механические характеристики собственно эфиров и их пластифицированных композиций.

Таблица 3. Расчетные коэффициенты A, B и значения радиационно-химических выходов деструкции G образцов целлюлозы

Table 3. Calculated coefficients A, B and the values of radiation-chemical degradation yields G of cellulose samples

Целлюлоза	A	$B, \times 10^{-5}$	R	G
Ферганский ЦБК (кипа)	$0,00134 \pm 0,000179133$	$4,91524 \pm 0,478589$	0,991	$5,7 \pm 0,55$
Ферганский ЦБК (папка)	$0,00143 \pm 0,00008672$	$5,12954 \pm 0,231689$	0,998	$5,9 \pm 0,3$
Байкальский ЦБК (папка)	$0,0025 \pm 0,0047271$	$5,30202 \pm 1,26295$	0,95	$6,12 \pm 1,4$

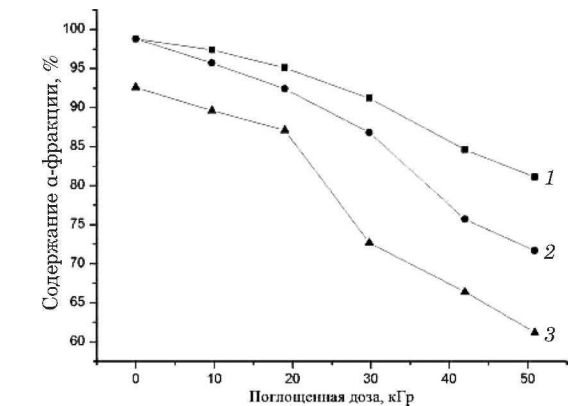


Рис. 1. Зависимость содержания α-фракции в γ-облученной целлюлозе от поглощенной дозы: 1, 2 — целлюлоза Ферганского ЦБК (кипа и папка); 3 — целлюлоза Байкальского ЦБК (папка)

Fig. 1. Dependence of the α-fraction content in the γ-irradiated cellulose on the absorbed dose: 1, 2 — pulp from Fergana Pulp and Paper Mill (bale and folder); 3 — pulp from the Baikalsk Pulp and Paper Mill (folder)

Повышение однородности получаемых нитроэфиров обуславливает наличие максимума предела прочности их композиций при разрыве и модуля Юнга композиции при достижении степени полимеризации 300 – 400. Аналогичная картина наблюдается и для пластифицированных композиций на основе нитроэфиров древесной целлюлозы.

На рис. 1 представлено изменение содержания α-фракции с ростом поглощенной дозы при облучении исследуемых образцов. Видно, что при увеличении поглощенной дозы содержание α-фракции в целлюлозе монотонно убывает. С ростом поглощенной дозы γ-излучения до 50 кГр снижение содержания α-фракции составляет, %: от 98,8 до 71,7 и от 98,8 до 81,1 — для целлюлозы Ферганского ЦБК (папка и кипа соответственно); от 92,6 до 61,2 — для целлюлозы Байкальского ЦБК (папка).

Исследования изменения молекулярно-массовых параметров щелочной целлюлозы и раство-

римой низкомолекулярной фракции для последовательного процесса γ-облучения и мерсеризации в интервале поглощенных доз 30 – 100 кГр показали, что растворение облученной целлюлозы при ее мерсеризации происходит аддитивно в соответствии с изменением ММР [13]. Кроме того, щелочная целлюлоза, полученная из облученного полимера, обладает повышенной однородностью. Вместе с тем из характера дозовой зависимости убыли массы облученной целлюлозы при ее мерсеризации следует, что в раствор переходит около 80 % окисленных соединений. Установлен оптимальный интервал поглощенных доз для радиационной предобработки целлюлозы к процессу ксантогенирования. γ-Облучение дозами 3 – 5 кГр, предшествующее мерсеризации, приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции ксантогенирования более чем на 30 %.

Заметим, что интенсивность снижения содержания α-фракции в целлюлозе с ростом поглощенной дозы при обработке ионизирующим излучением индивидуальна для каждой марки и партии. Уменьшение содержания α-фракции при облучении целлюлозы происходит в соответствии с изменением ее ММР [13].

В табл. 4 приведены результаты определения капиллярной впитываемости исходных и γ-облученных образцов целлюлозы.

Видно, что капиллярная впитываемость для облученной целлюлозы Ферганского ЦБК не зависит от поглощенной дозы (интервал 10 – 50 кГр) и направления относительно волокон. Ее значение составляет $132,8 \pm 2,3$ и $133,0 \pm 2,4$ мм при испытаниях в продольном (машинном) и поперечном направлениях соответственно. Для целлюлозы Байкальского ЦБК капиллярная впитываемость имеет тенденцию к снижению (от 116 до 85 — продольное (машинное) направление и от 112 до 77 мм — поперечное направление) при увеличении поглощенной дозы с 10 до 50 кГр.

Таблица 4. Результаты определения капиллярной впитываемости, мм, исходных и γ-облученных образцов целлюлозы
Table 4. Results of determining the capillary absorbency (mm) of the initial and γ-irradiated cellulose samples

Поглощенная доза, кГр	Байкальский ЦБК (папка)		Ферганский ЦБК (папка)	
	Продольное (машинное) направление	Поперечное направление	Продольное (машинное) направление	Поперечное направление
0	116	112	129	129
9,7	106	106	134	136
19,0	101	108	134	133
29,8	72	87	134	135
42,0	85	71	135	132
50,9	85	77	131	133

Отметим, что смачиваемость целлюлозы Ферганского ЦБК (кипа) в интервале 10 – 50 кГр практически не зависит от поглощенной дозы ионизирующего излучения. Ее среднее значение составляет $120,8 \pm 1,5$ г и очень близко к «заводскому» значению (123 г).

Структурно-морфологические характеристики облученной целлюлозы и растительной ткани, по крайней мере до поглощенных доз в 100 кГр, практически не меняются [14, 15]. Поэтому повышение реакционной способности для облученной хлопковой целлюлозы (кипа), наблюдаемое в нитрующих смесях различного состава, связано, наиболее вероятно, с повышением ее солубилизации в сильноокислых нитрующих смесях. Это происходит вследствие накопления в ней окисленных (карбонильных и карбоксильных) групп и «слабых» связей [16, 17], усиливающих гидролитическое расщепление целлюлозы и тем самым увеличивающих ее доступность в процессе нитрации.

Дозовая зависимость капиллярной впитываемости древесной целлюлозы Байкальского ЦБК не строго монотонна. Наблюдается слабый минимум при дозах 30 (продольное направление) и 40 кГр (поперечное) (см. табл. 4). После минимума показатель капиллярной впитываемости несколько возрастает. Возможно, это связано с солубилизацией целлюлозы уже в практически нейтральной среде вследствие увеличения окисления и образования слабых связей с ростом поглощенной дозы.

Содержание азота в нитроцеллюлозе, полученной из облученной дозами 20 и 30 кГр целлюлозы при ее получасовой нитрации в режиме получения коллоксилина, снижается со 190 до 187,4 (папка Ферганского ЦБК) и со 178,0 до 174,8 мл NO/г (папка Байкальского ЦБК). По-видимому, этот эффект вызван понижением капиллярной впитываемости целлюлозы после облучения.

Заметим, что при получасовой нитрации исходной и облученной дозой 10 кГр целлюлоз в продукте присутствуют непронитрованные (нерастворимые в органических растворителях) час-

тицы. При более высокой дозе (20 – 30 кГр) подобные частицы отсутствуют. Это подтверждает вывод о возможности солубилизации окисленной при γ -облучении целлюлозы в нитрующих смесях различного состава и повышении реакционной способности к нитрации в диффузионной области.

При нитрации целлюлозы в течение 30 мин в процессе получения пиро- и коллоксилинов из исходной и облученной целлюлоз различных марок непронитрованных частиц не наблюдалось, что связано, вероятно, с уменьшением HNO_3 (с 30 – 43 до 23,5 %) и некоторым увеличением количества H_2O (с 12,5 – 13,5 до 16,6 %) в нитрующей смеси [5, 6, 12]. Это могло отрицательно сказаться на динамике нитрации в диффузионной области.

Можно заключить, что в технологии получения коллоксилинов для подготовки целлюлозы различных марок к нитрации (см. табл. 1) оптимален интервал поглощенных доз 20 – 30 кГр.

В табл. 5 приведены технические характеристики нитропроизводных, полученных из γ -облученных целлюлоз при их получасовой нитрации.

Видно, что условная вязкость нитропроизводных составила 1,7, 3,15 и 6,7 °Э для целлюлоз Байкальского и Ферганского ЦБК (папка и кипа) соответственно. То есть при синтезе нитропроизводных из облученной целлюлозы получаются эфиры с пониженной вязкостью (примерно в 2 и 3 раза для целлюлоз папки и кипы Ферганского ЦБК) [6].

Кроме того, представленные данные показывают, что при нитрации облученной целлюлозы можно получить удовлетворительные коллоксилины без предварительной гидролитической обработки целлюлозы и последующей обработки нитроцеллюлозы в автоклавах для снижения ее вязкости. Коллоксилины других марок, равно как и пироксилины, можно также получить из облученной целлюлозы, варьируя состав нитрующей смеси, время нитрации и поглощенную дозу [5].

Целлюлоза, облученная дозой 20 кГр и выше, имеет ММР, близкое к наиболее вероятному, а

Таблица 5. Технические характеристики нитропроизводных

Table 5. Technical characteristics of the nitro derivatives

Целлюлоза	Поглощенная доза, кГр	Технические характеристики нитропроизводных		Соответствие марке коллоксилина
		Содержание азота, мл NO/г	Условная вязкость, °Э	
Байкальский ЦБК (папка)	19,0	174,8	1,34	Лакомастичный (ЛМ)
	29,8	178,0	1,30	
Ферганский ЦБК (папка)	19,0	187,4	1,60	Лаковый средневязкий (СВ)
	29,8	190,0	1,50	
Ферганский ЦБК (кипа)	19,0	190,0	2,30	Пороховой (Н)
	29,8	185,4	1,90	
				Линолеумный (Л)

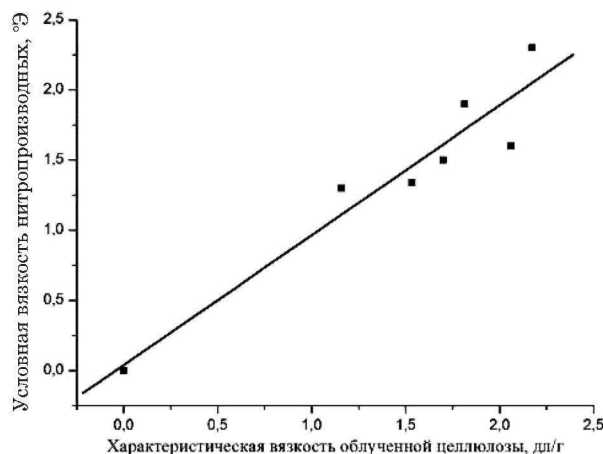


Рис. 2. Зависимость условной вязкости нитропроизводных от характеристической вязкости γ -облученной целлюлозы дозами 20 и 30 кГр

Fig. 2. Dependence of the conditional viscosity of the obtained nitro derivatives on the characteristic viscosity of the γ -irradiated pulp at dose of 20 and 30 kGy

полученная из нее нитроцеллюлоза — близкое к однородному [4, 5]. Различие вызвано гидролизом и уносом в реакционную смесь низкомолекулярной части полимера и олигомерных продуктов в процессах нитрации и стабилизации. Зависимость условной вязкости нитроцеллюлозы от характеристической вязкости облученной целлюлозы должна представлять собой прямую линию вне зависимости от типа, марки и партии использованной для нитрации облученной целлюлозы. Приведенная на рис. 2 зависимость, построенная по данным табл. 5 и 2 для γ -облученной целлюлозы исследуемых марок и партий, показывает, что в целом это достаточно точно выполняется.

С коэффициентом корреляции $R = 0,95365$ зависимость (см. рис. 2) отвечает следующему эмпирическому уравнению:

$$\eta = (0,03994 \pm 0,21424) + (0,92551 \pm 0,13061)[\eta] = K[\eta], \quad (3)$$

где η — условная вязкость нитропроизводных целлюлозы; $[\eta]$ — характеристическая вязкость облученной целлюлозы, определенная по вязкости растворов в кадоксене.

Видно, что изменение условной вязкости нитропроизводных на 91 % определяется изменением характеристической вязкости облученной целлюлозы ($R^2 = 0,90945$) [8]. Это указывает на возможность унификации по вязкости нитроцеллюлозных продуктов путем их облучения ионизирующим излучением при фиксированном составе нитрующей смеси и одинаковом способе стабилизации.

Заключение

Проведенные исследования подтверждают эффективность методов радиационной химии и технологии в оптимизации показателей целлюлозы при получении из нее нитроэфиров и ксантогенатов. Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет уменьшать ее молекулярную массу, менять ММР, повышать реакционную способность к этерификации и влиять на другие физико-химические характеристики. Получены значения характеристической вязкости и степени полимеризации исходной и облученной хлопковой целлюлозы Ферганского ЦБК (кippy и папки) и древесной сульфитной целлюлозы Байкальского ЦБК (папки). Обоснованы условия радиационной обработки для унификации целлюлоз применительно к условиям их этерификации. Показано, что зависимость уменьшения содержания α -фракции с ростом дозы индивидуальна для целлюлоз различных марок. Поэтому получение эфиров в щелочных средах (ксантогенирование) с повышением реакционной способности целлюлозы на 30 % и без потери массы реализуется при поглощенной дозе 3 – 5 кГр, а оптимальная доза для подготовки целлюлозы к ее нитрации для получения коллоксилинов составляет 20 – 30 кГр. При этом потеря массы нитроэфира в результате растворения его низкомолекулярной фракции не превышает 10 %. Полученные уравнения количественной взаимосвязи между характеристической вязкостью облученной целлюлозы и условной вязкостью ее нитропроизводных для разных типов целлюлозного сырья указывают на возможность унификации нитропроизводных по вязкости при получении их из облученной целлюлозы. Нитропроизводные из облученной целлюлозы (дозы 20 и 30 кГр) по своим техническим характеристикам (условной вязкости и содержанию азота) соответствуют коллоксилинам марок Н, Л, СВ и ЛМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В. А., Валишина З. Т., Матухин Е. Л., Костюко А. В. Модификация нитратов целлюлозы и материалов на их основе. — Казань: Казанский национальный исследовательский университет, 2019. — 124 с.
2. Ficher K., Goldberg W., Wilke M. Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung / Lenzinger Berichte. 1985. Vol. 59. P. 32 – 39.
3. Ficher K., Goldberg W. Changes in lignin and cellulose by irradiation / Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1987. Vol. 12. N 1. P. 303 – 322. DOI: 10.1002/masy.19870120115
4. Сокира А. Н., Белашева Т. П., Сизова Т. Ю. и др. Влияние γ -облучения на качество сульфитных высокомолекулярных целлюлоз / Химические волокна. 1988. № 1. С. 30 – 31. DOI: 10.1007/BF00544761

5. Комаров В. Б., Самуйлова С. Д., Кирсанова Л. С. и др. Получение нитроэфиров из облученной целлюлозы / Жур. приклад. химии. 1993. Т. 66. Вып. 2. С. 393 – 399. DOI: 10.1134/S0023119319010066
6. Мальчевский В. А., Ершов Б. Г., Бабекина Л. З. и др. Некоторые особенности радиационно-химических превращений в γ -облученной целлюлозе / I Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных» тезисы докладов. — Чолпон-Ата: Илим, 1991. С. 85 – 98.
7. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М.: Экология, 1991. — 320 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
9. Комаров В. Б., Львов М. Ю., Львов Ю. Н. и др. О регенерации целлюлозной изоляции обмоток силовых трансформаторов с длительными сроками эксплуатации / Электрические станции. 2004. № 6. С. 63 – 67.
10. Бондарева В. Н., Комаров В. Б., Селиверстов А. Ф. и др. Радиационно-химическая деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов / Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 237 – 238. DOI: 10.1007/s10733-005-0040-3
11. Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Бондарева В. Н. и др. Физико-химические аспекты радиационной технологии получения multifunctional lacquer colloxylin for coatings for various purposes / Температуроустойчивые функциональные покрытия: труды всероссийского совещания. — СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. С. 38 – 41.
12. Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Самуйлова С. Д. и др. Использование методов радиационной технологии в процессах получения нитроэфиров целлюлозы / II Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных»: тезисы докладов. — Чолпон-Ата: Илим, 1991. С. 111 – 113.
13. Komarov V. B., Seliverstov A. F., Lagunova Yu. O., et al. Changes in the Physicochemical Characteristics of Cellulose upon Its γ -Irradiation and the Subsequent Mercerization / High Energy Chemistry. 2019. Vol. 57. N 1. P. 66 – 70. DOI: 10.1134/S0018143919010065
14. Секушин Н. А., Кочева Л. С., Демин В. А. Количественный рентгено-структурный анализ модифицированных целлюлоз / Химия растительного сырья. 1999. № 1. С. 59 – 64.
15. Комаров В. Б., Марышова Н. С., Селиверстов А. Ф. и др. Использование энергии ионизирующих излучений в производстве съедобных дереворазрушающих грибов / Экологические системы и приборы. 2000. № 9. С. 27 – 33.
16. Neiman M. B. Aging and Stabilization of Polymers. — NY: Springer Science & Business Media, 2012. — 374 p.
17. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. — М.: Мир, 1974. — 512 с.
2. Ficher K., Goldberg W., Wilke M. Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung / Lenzinger Berichte. 1985. Vol. 59. P. 32 – 39.
3. Ficher K., Goldberg W. Changes in lignin and cellulose by irradiation / Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1987. Vol. 12. N 1. P. 303 – 322. DOI: 10.1002/masy.19870120115
4. Sokira A. N., Belasheva T. P., Sizova T. Yu., et al. Influence of gamma irradiation on the quality of sulfite high-molecular celluloses / Khim. Volokna. 1988. N 1. P. 30 – 31 [in Russian]. DOI: 10.1007/BF00544761
5. Komarov V. B., Samuilova S. D., Kirsanova L. S., et al. Production of nitroesters from irradiated cellulose / J. Appl. Chem. 1993. Vol. 66. N 2. P. 393 – 399 [in Russian]. DOI: 10.1134/S0023119319010066
6. Malchevsky V. A., Ershov B. G., Babekina L. Z., et al. Some features of radiation-chemical transformations in γ -irradiated cellulose / I All-Union conf. “Chemistry and reactivity of cellulose and its derivatives”: mat. — Cholpon-Ata: Ilim, 1991. P. 85 – 98 [in Russian].
7. Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. — Moscow: Ékologiya, 1991. — 320 p. [in Russian].
8. Gordon A., Ford R. Chemist's companion. — Moscow: Mir, 1976. — 541 p. [Russian translation].
9. Komarov V. B., Lvov M. Yu., Lvov Yu. N., et al. On the regeneration of cellulose insulation of windings of power transformers with long service life / Élektr. Stantsii. 2004. N 6. P. 63 – 67 [in Russian].
10. Bondareva V. N., Komarov V. B., Seliverstov A. F., et al. Radiation-chemical destruction of paper insulation of power transformers / Khimiya Vysok. Énergii. 2005. Vol. 39. N 3. P. 237 – 238 [in Russian]. DOI: 10.1007/s10733-005-0040-3
11. Ershov B. G., Komarov V. B., Bondareva V. N., et al. Physico-chemical aspects of radiation technology for obtaining multifunctional lacquer colloxylin for coatings for various purposes / Temperature-resistant functional coatings: proceedings of the all-russian meeting. — St. Petersburg: SPbGTI(TU), 2012. P. 38 – 41 [in Russian].
12. Ershov B. G., Komarov V. B., Samuilova S. D., et al. The use of radiation technology methods in the processes of obtaining cellulose nitroesters / II All-Union conf. “Chemistry and Reactivity of Cellulose and its derivatives”: reports. — Cholpon-Ata: Ilim, 1991. P. 111 – 113 [in Russian].
13. Komarov V. B., Seliverstov A. F., Lagunova Yu. O., et al. Changes in the Physicochemical Characteristics of Cellulose upon Its γ -Irradiation and the Subsequent Mercerization / High Energy Chemistry. 2019. Vol. 57. N 1. P. 66 – 70. DOI: 10.1134/S0018143919010065
14. Sekushin N. A., Kocheva L. S., Demin V. A. Quantitative X-ray structural analysis of modified cellulose / Khimiya Rast. Syr'ya. 1999. N 1. P. 59 – 64 [in Russian].
15. Komarov V. B., Maryshova N. S., Seliverstov A. F., et al. The use of ionizing radiation energy in the production of edible wood-destroying mushrooms / Ékol. Sist. Pribory. 2000. N 9. P. 27 – 33 [in Russian].
16. Neiman M. B. Aging and Stabilization of Polymers. — NY: Springer Science & Business Media, 2012. — 374 p.
17. Bykles N., Segal L. Cellulose and its derivatives. — Moscow: Mir, 1974. — 499 p. [Russian translation].

REFERENCES