

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛУБЯНЫХ ВОЛОКОН

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru*

Введение

Переработка целлюлозных материалов лежит в основе множества технологических процессов в различных отраслях промышленности. Использование плазменно-растворных методов модифицирования целлюлозосодержащих материалов может представлять значительный интерес, поскольку они сочетают в себе высокую химическую активность плазмы и селективность процессов, протекающих в растворах. В частности, применение плазменно-растворной обработки для модифицирования грубых лубяных волокон, приобретающих в последние годы все большее распространение на текстильном рынке, является, на наш взгляд, весьма перспективным. Цель модификации лубяных волокон – придание им свойств, необходимых для совместной переработки с другими видами сырья (хлопковыми, шерстяными, химическими волокнами). С практической и экономической точек зрения большой интерес представляет модификация пенькового и джутового технических волокон, а также отходов трепания льна. Эти волокна обладают высокой гигроскопичностью и гигиеничностью, прочностью, стойкостью к УФ излучению, что и обуславливает поиск возможностей получения новых видов текстильного сырья на их основе.

Основные примеси лубяных волокон имеют одну и ту же природу, различие в содержании большинства из них незначительно. Исключением является лигнин, содержание которого в льняном волокне составляет 4–5 %, в пеньковом 5–7, а в джутовом более 12 % [1,2]. Именно высоким содержанием лигнина объясняются прочность и грубость технических волокон. Образуя жесткие связи с целлюлозной составляющей, лигнин «армирует» элементарные волокна, скрепляя их в длинные и прочные комплексные пучки. Необходимо разрушить грубые лубяные пучки до элементарных волокон и тонких комплексных, включающих 4–5 элементарных волокон.

Лигнин представляет собой природный полимер сложного строения, основу которого составляют фенолпропановые структуры, соединенные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями, поэтому он проявляет высокую устойчивость к действию щелочей. Для достижения необходимой степени его удаления (не менее 50%) лубяные волокна подвергают 2–3-часовой обработке щелочными растворами (5–10 г/л гидроксида натрия) при температуре не менее 100⁰С. Однако даже достаточно жесткие условия обработки (концентрация щелочи 15 г/л) не позволяют достичь необходимой полноты удаления лигнина из пенькового и особенно джутового волокон. Так, при использовании специально подобранных делигнифицирующих препаратов, применяемых при химической модификации лубяных волокон, максимальная степень удаления лигнина из льняного волокна составляет 55%, пенькового – 38 % [3, 4].

Использование системы плазма – раствор для делигнификации грубого лубяного волокна представляется весьма перспективным. Типы плазменно-растворных систем, их физические свойства, химические эффекты и возможности технологических применений подробно рассматриваются в работах [5–7]. Возможности инициирования и ускорения традиционных окислительных процессов в растворах электролитов с помощью плазменной активации – в [8]. В этой работе проанализирована генерация химически активных частиц в плазменно-растворных системах, эффективность использования первичных активных частиц в плазменных и плазменно-растворных системах атмосферного давления. Кроме того, в [8] показана принципиальная возможность использования плазменно-растворных систем для интенсификации процессов делигнификации природных полимерных материалов, поскольку составы активных частиц, участвующих в процессах отбеливания и делигнификации целлюлозных материалов и частиц, образующихся в водных растворах электролитов под действием разрядов, близки. Для достижения наибольшего эффекта модифицирования обрабатываемого материала необходимо применение такой плазменно-растворной системы, в которой зона плазмы генерируется непосредственно в объеме раствора и реакции активированного раствора могут быть скомбинированы с прямым действием плазмы на модифицируемый материал [9].

Цель данной работы – оценка возможности использования плазменно-растворной обработки торцевым разрядом [6] для делигнифицирования льняного, пенькового и джутового волокон.

Таблица 1. Содержание лигнина в волокне после обработки

Волокно	Остаточное содержание лигнина, %		
	в исходном волокне	после плазменно-растворной обработки*	после плазменно-растворной и щелочной обработок
Льняное	4,0	3,6	1,3
Пеньковое	5,8	4,9	2,1
Джутовое	15,2	14,8	9,3

*Время обработки – 20 мин.

Методика эксперимента

Принципиальная схема системы плазма–раствор с использованием «торцевого» разряда приведена на рис. 1.

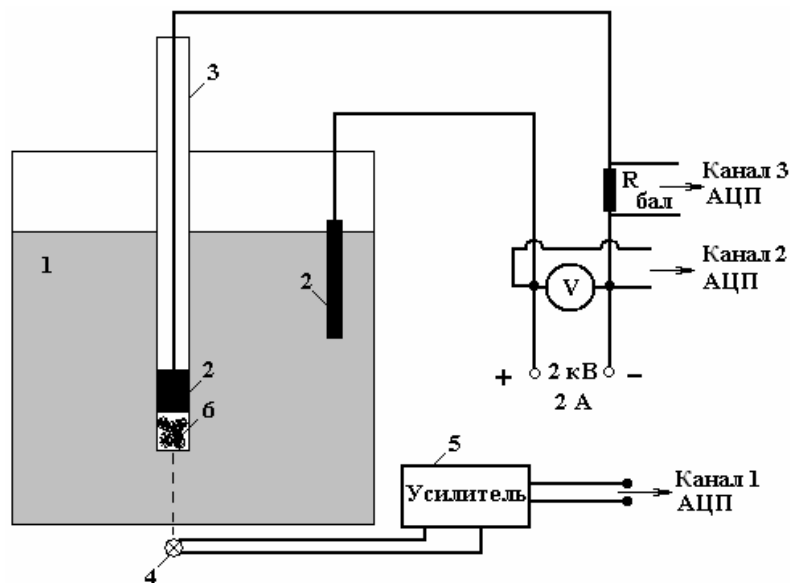


Рис. 1. Принципиальная схема установки для торцевого разряда: 1 – раствор электролита, 2 – электроды, 3 – стеклянная трубка, 4,5 – схема регистрации излучения, 6 – зона плазмы

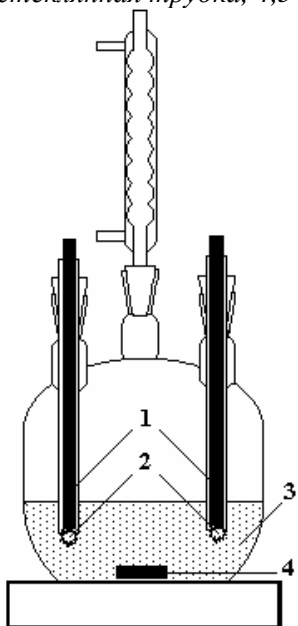


Рис. 2. Схема реактора для обработки полимерного материала торцевым разрядом: 1 – электроды; 2 – зона плазмы; 3 – раствор с помещенным в него обрабатываемым материалом; 4 – магнитная мешалка

Обработку измельченного волокна (2–4 мм) проводили в стеклянном реакторе объемом 1 л (рис. 2). Целлюлозный материал помещали в раствор и обрабатывали в течение 10–25 мин. В обработанных волокнах определяли остаточное содержание лигнина сернокислотным способом [10]. При

использовании в качестве рабочего раствора NaOH (0,4 г/л) ток разряда в момент зажигания составлял 1А, при использовании водопроводной воды – 0,2 А. Электроды изготавливались из графита.

Результаты и их обсуждение

О влиянии плазменно-растворной обработки на растворимость лигнина лубяных волокон можно судить по данным табл. 2.

Таблица 2. Содержание лигнина в лубяных волокнах после плазменно-растворной обработки в зависимости от начальной температуры раствора

Волокно	Исходное содержание лигнина, %	Остаточное содержание лигнина после плазменно-растворной обработки, %	
		Начальная температура раствора 20 ⁰ С	Начальная температура раствора 90 ⁰ С
Льняное	4,0	3,8	2,2
Пеньковое	5,8	4,8	3,8
Джутовое	15,2	14,8	10,2

*Условия обработки: *концентрация NaOH – 0,4 г/л, время обработки – 20 мин.

Из представленных данных можно видеть, что после одностадийной плазменно-растворной обработки содержание лигнина в лубяном волокне уменьшилось несущественно. Степень делигнификации льняного, пенькового и джутового волокон не превышала соответственно 10, 15 и 3%. Но в результате последующей 60-минутной щелочной обработки с пониженной концентрацией щелочи (5 г/л) степень удаления лигнина из льняного волокна достигла 68 %, пенькового – 64, джутового – 39%. Это существенно превышает показатели, получаемые с использованием специально подобранных делигнифицирующих препаратов, используемых при химической модификации лубяных волокон. Так, максимальная степень удаления лигнина из льняного волокна составляет 55%, пенькового – 38% [3, 11]. В условиях плазменно-растворной обработки инициируются «скрытые» деструкционные процессы, приводящие к ослаблению значительной части химических связей в макромолекулах лигнина, что и обуславливает разрушение последнего и интенсивное растворение значительной его части на стадии химической обработки. Поэтому для обеспечения необходимой степени удаления лигнина из волокон с высокой степенью лигнификации целесообразно построение процесса модификации по двухстадийной схеме. Первая стадия: предварительная активация деструкции лигнина путем обработки волокна в щелочной среде (0,4 г/л) в зоне разряда. Вторая стадия: 60-минутная химическая обработка волокна щелочным раствором гидроксида натрия с концентрацией 5 г/л при 100⁰ С.

Зависимости степени делигнификации волокна от времени плазменно-растворной активации представлены на рис. 3.

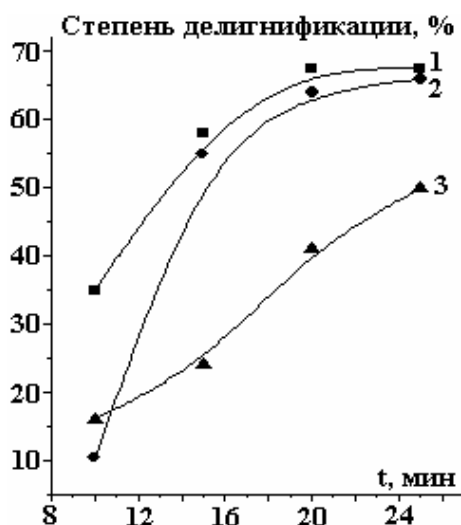


Рис. 3. Зависимость степени делигнификации волокна в результате двухстадийной обработки от времени плазменно-растворной активации: 1 – лен, 2 – пенька, 3 – джут

Содержание лигнина в волокне, как было уже отмечено выше, непосредственно после плазменно-растворной обработки снижается незначительно, но увеличение ее продолжительности сказывается при последующей щелочной обработке волокна. Видимо, оставаясь в структуре, лигнин претерпевает существенные деструкционные изменения, глубина которых увеличивается с возрастанием дозы плазменно-растворной обработки. Необходимо отметить, что значительное влияние на деструкцию лигнина оказывает температура раствора в начале обработки. Наиболее эффективно протекает процесс при начальной температуре 90⁰С (табл. 2).

Возникают опасения, что при воздействии разряда наряду с активацией растворения лигнина могут иметь место и деструкционные процессы в самом волокне [11], что окажет негативное влияние на его прочностные характеристики. Поэтому было изучено влияние длительности разрядного воздействия на общую потерю массы волокна (табл. 3).

Таблица 3. Влияние длительности плазменно-растворной обработки на потерю массы лубяных волокон

Время обработки, мин	Потеря массы волокна, %					
	Льняное		Пеньковое		Джутовое	
	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок	после плазменно-растворной обработки	после плазменно-растворной и щелочной обработок
10	2,1	11,4	4,6	12,0	1,5	6,8
15	4,7	12,4	6,9	13,8	4,3	10,8
20	6,1	13,5	9,0	18,0	6,2	14,4
25	7,9	20,1	11,1	21,4	8,5	16,9

Данные табл. 3 характеризуют влияние разрядной обработки на степень очистки волокон от общих примесей. Очевидно, что действие разряда инициирует деструкцию не только лигнина, но и всего комплекса сопутствующих веществ. При этом комбинированное воздействие кратковременной плазменно-растворной (10–15 мин) и химической (60 мин) обработок позволяет достичь той же степени очистки волокна, что и 2–3-часовая (в зависимости от вида волокна) обработка в щелочном растворе при 100⁰С [12]. Но после 25-минутной активации в плазменно-растворной системе и последующей щелочной обработки льняное и пеньковое волокна теряют около 20% своей массы. В работах [3, 12] по химической модификации лубяных волокон было установлено, что для обеспечения процесса, безопасного с точки зрения сохранности целлюлозной составляющей, на стадии щелочной обработки предельными значениями потери массы волокна являются 12–13% для льна и 14–18% для пеньки. Следовательно, оптимальная длительность плазменно-растворной обработки в изучавшейся системе для льняного волокна не должна превышать 10–15 мин, для пенькового – 15–20, для джутового – 25–30 мин. Такая длительность плазменно-растворной активации и была выбрана для обработки волокна в воде. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание лигнина в волокне после плазменно-растворной обработки в воде

Волокно	Время плазменно-растворной обработки, мин	Исходное содержание лигнина в волокне, %	Содержание лигнина после двухстадийной обработки, %
Лен	10	4,0	1,9
Пенька	15	5,8	2,6
Джут	25	15,2	11,8

Можно видеть, что при разрядной обработке без применения щелочи степень делигнификации льняного волокна достигает 52,5%, а пенькового – 55%, что служит весьма высоким показателем удаления лигнина для этих целлюлозных материалов. Для джута (степень делигнификации 22%) такая обработка оказалась недостаточной, для повышения ее эффективности на обеих стадиях необходимы использование щелочных сред в совокупности с делигнифицирующими препаратами и увеличение продолжительности процесса.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что основные примеси лубяных волокон, в частности лигнин, претерпевают в процессе плазмохимических обработок глубокие деструкционные изменения, в результате которых и происходят их разрушение и удаление из срединных пластинок, скрепляющих элементарные волокна между собой в лубяных пучках. Следовательно, достигается одна из задач модификации лубяного сырья – расщепление грубых комплексных волокон на элементарные и тонкие комплексные с техническими характеристиками, обеспечивающими их дальнейшую переработку в качестве текстильного сырья. Плазменно-растворная обработка в сочетании с усовершенствованными традиционными технологиями может быть эффективным методом делигнификации лубяных волокон.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №08-03-57500 р.цр.а и Гос.контракта 02.513.11.3229

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев М.А.* Химия льна и лубоволокнистых материалов. М.: Гизлегпром. 1963. 141 с.
2. Справочник по химической технологии обработки льняных тканей. М.: Легкая индустрия. 1973. 408 с.
3. *Губина С.М., Стокозенко В.Г.* Теоретические и технологические аспекты химической котонизации. Текстильная промышленность. 2006. № 1. С. 18–20.
4. *Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Губина С.М., Григорьев С.В.* Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2007. № 13. С. 96–100.
5. *Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.* Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260–278.
6. *Maximov A.I.* Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions. Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. № 1–2. P. 1–8.
7. *Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Nikiforov A.U., Titova J.V.* The Observation of Plasma Structures in Electrolyte Solution. Plasma Chem. and Plasma Proc. 2006. V. 26. N 1–2. P. 205.
8. *Максимов А.И., Никифоров А.Ю.* Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. 2007. Т.41. № 6. С. 513–519.
9. *Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование высокомолекулярных соединений. Возможности и ограничения // Химические волокна. 2004. № 5. С. 22–25.
10. *Оболенская А.В. и др.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность. 1965.
11. *Титова Ю.В., Воронова М.И., Максимов А.И.* Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С.817–820.
12. *Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Губина С.М., Ермолаева Н.А.* Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. № 5. С. 35–38.

Поступила 03.09.08

Summary

Delignification processes of rough bast fibers under the action of face discharge were under study. The residual lignin and fiber mass losses were determined after plasma-solution treatment and after further shorter chemical one with reduced alkalinity. Such two-stage treatment was shown to be effective as far as delignification degree was 68 % for flax, 64 % for hemp and 39% for jute.