

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

А.Н. Гончар, Д.Д. Гриншпан, С.Е. Макаревич, Н.Г. Цыганкова, Е.В. Шеймо
Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня исследования по получению искусственных целлюлозных материалов сосредоточены на поисках путей создания альтернативных вискозной технологии бессероуглеродных способов переработки целлюлозы в волокна и пленки. Активно иницируют такие исследования современные экологические требования к охране окружающей среды, насущная необходимость снижения энерго- и материалоемкости технологических процессов и постоянное желание потребителя иметь в распоряжении улучшенный ассортимент волокон, пленок и готовых изделий из них.

ИСТОРИЯ ВОПРОСА

В промышленности переработка целлюлозы в волокна, нити, пленки, мембраны и другие изделия производится только через ее растворы. Попытки превратить целлюлозу в термопластичный полимер путем этерификации и получения высокозамещенных производных (этролов) лишают целлюлозу ее основных достоинств, а именно: гидрофильности, устойчивости к действию органических растворителей, быстрой биораспадаемости и т.п.

Традиционные методы перевода целлюлозы в растворенное состояние, как и «прямые», исключают стадию образования ее производных, так и «косвенные», протекающие через промежуточную стадию эфирирования, имеют ряд существенных недостатков: одни разрушают целлюлозу, другие технологически несовершенны, токсичны, экологически опасны и экономически не оправданы (вискозный и медно-аммиачный процессы).

Именно по этим причинам медно-аммиачное производство волокон и нитей прекратило свое существование.

И хотя вискозные волокна в настоящее время продолжают быть одним из важнейших видов сырья для текстильной промышленности (они являются заменителями хлопка и используются как добавки к синтетическим волокнам), сам процесс не изменился. Вискозный процесс остался многостадийным, энерго- и материалоемким и сегодня вызывает огромные экологические проблемы.

Одним из альтернативных методов производства гидратцеллюлозных волокон является новое производство целлюлозных волокон под названием «Лиоцелл», которое реализовано в промышленном масштабе. В отличие от вискозной технологии, основанной на химических реакциях целлюлозы со щелочью и сероуглеродом, производство волокон «Лиоцелл» предусматривает прямое растворение целлюлозы в водном растворе метилморфолин-N-оксида (NMMO).

В NMMO процессе получают 10%-ные прядельные растворы целлюлозы при температуре 100—105 °С. При растворении меж- и внутримолекулярные водородные связи, а также кристаллические участки целлюлозы разрушаются, образуются новые водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы и аминоксидными группами молекул метилморфолин-N-оксида, что стабилизирует молекулярные цепи целлюлозы в растворе. Переработка целлюлозы с помощью NMMO как прямого ее растворителя приводит к получению гидратцеллюлозных волокон с хорошими физико-механическими свойствами.

Эта технология позволяет сократить расход химических материалов в несколько раз в сравнении с производством вискозного волокна. Ткани и изделия из волокна «Лиоцелл» хорошо окрашиваются, не усаживаются при стирке, они приятные на ощупь и внешне напоминают хлопок.

Однако этот процесс не лишен недостатков, к которым, прежде всего, следует отнести следующие:

1) Повышенная склонность волокон к фибриллизации.

В результате фибриллизации на поверхности изделий из таких волокон в процессе носки и стирки образуются многочисленные «шарики» (пиллинг-эффект), что существенно ухудшает внешний вид вещей.

2) Высокая стоимость растворителя и большие энергетические затраты на процесс.

Энергия затрачивается на нагрев раствора перед формированием, а также на выпаривание воды при регенерации. Как следствие этого, готовая продукция имеет высокую стоимость.

3) Технологическая небезопасность процесса.

При нагревании аминоксидов и растворов целлюлозы на их основе происходит разложение с отщеплением атомарного кислорода. В виду сильной экзотермичности процесса, он легко выходит из-под контроля, что может приводить к взрывам. NMMO обычно воспламеняется уже при температуре 150 °С.

Кроме того, содержание воды в NMMO оказывает заметное влияние на его растворяющую способность по отношению к целлюлозе, что приводит к ряду технологических трудностей, поскольку NMMO легко поглощает влагу из воздуха.

Поэтому особый интерес могут представлять водные растворители целлюлозы на основе неорганических соединений. К ним, в первую очередь, надо отнести концентрированные растворы ортофосфорной кислоты и оснований (гидроксид натрия), а также растворы некоторых солей (хлорид цинка).

Сегодня активно ведутся исследования способов повышения растворимости целлюлозы в водно-щелочных растворах. В растворах основного характера целлюлоза лучше растворима при пониженных температурах. Однако снижение температуры растворения ограничено температурой замерзания водно-щелочных растворов, поэтому повышения растворимости целлюлозы в этих растворах можно достигнуть только путем подбора оптимальных условий растворения. В частности, большое значение имеет добавка низкомолекулярных веществ, понижающих температуру замерзания растворителя и способствующих растворению целлюлозы.

Например, добавление мочевины улучшает растворимость целлюлозы в водном растворе гидроксида натрия. Процесс производства гидратцеллюлозных волокон путем растворения в водной щелочи с добавлением 1—5% мочевины опробован авторами

работ [1, 2] в масштабах пилотной установки. В качестве несомненного преимущества данной технологии следует выделить доступность компонентов растворителя. Недостатком данного процесса является необходимость создания низких температур (–12 °С и ниже), что приведет к высоким энергетическим затратам. Кроме того, высокомолекулярные образцы целлюлозы плохо растворяются в рассматриваемой системе, что приводит к студнеобразованию, а сформованные гидратцеллюлозные волокна имеют самую низкую прочность в сравнении с волокнами, полученными другими известными способами.

В работах [3, 4] описан процесс изготовления гидратцеллюлозных волокон карбацелл на основе карбамата целлюлозы.

В этом процессе карбамат целлюлозы получают растворением целлюлозы со степенью полимеризации (СП ~400) в водном растворе аммиака с последующим взаимодействием с 10%-ным раствором мочевины при 155 °С. После осаждения карбамата целлюлозы требуется проведение дополнительной стадии омыления карбаматных групп. Растворы карбамата целлюлозы достаточно устойчивы во времени. Однако вопрос о возможности использования целлюлозы с молекулярной массой более 400 остается нерешенным. Растворить целлюлозу с большими значениями СП не удается.

Еще одним современным косвенным методом получения гидратцеллюлозных волокон является получение прядильных растворов карбоната целлюлозы. В отличие от вискозного процесса мерсеризованную целлюлозу, тщательно промытую от избытка щелочи, обрабатывают экологически менее вредным углекислым газом в реакторе при высоком давлении (30—40 бар). Образовавшийся карбонат целлюлозы растворяют при температуре от –5 до –10 °С в смешанном растворителе, состоящем из водного раствора оксида цинка (3%) и гидроксида натрия (10%). Осаждение ведут в кислые ванны, содержащие 10% серной кислоты, 20% сульфата натрия и 70% воды. Данный процесс требует особого аппаратного оформления и вряд ли будет реализован в промышленных масштабах [5].

Достаточно перспективно использование в качестве растворителя целлюлозы водных растворов хлорида цинка. В работах [6, 7] найдены оптимальные условия растворения различных типов целлюлоз в водных растворах $ZnCl_2$. Образующиеся концентрированные растворы (5—8%) по своим свойствам (содержанию нерастворившихся частиц, вязкости, степени полимеризации целлюлозы в растворе) относятся к прядильным и поэтому пригодны для переработки в гидратцеллюлозные волокна и нити [8]. В работе [9] проведены исследования основных факторов, влияющих на процесс формирования растворов целлюлозы в системе $ZnCl_2-H_2O$, отмывку и сушку нити, что



позволило получить экспериментальные образцы, которые не уступали по своим свойствам вискозным волокнам шерстяного типа. Эта система оказалась также пригодна для совмещения целлюлозы с рядом других полимеров.

Хлорид цинка легко регенерируется и может быть использован повторно. Введение в одну из промышленных ванн соляной кислоты позволило полностью отмыть волокна от хлорида цинка. К недостаткам процесса можно отнести высокую коррозионную активность растворителя при повышенных темпе-

ратурах, что предполагает необходимость использования дорогостоящих сталей для изготовления реактора.

Таким образом, рассмотренные процессы получения гидратцеллюлозных волокон имеют свои недостатки, что ограничивает их использование в качестве альтернативы вискозному процессу.

ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА КАК ПРЯМОЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Весьма перспективной растворяющей системой для целлюлозы и ее смесей с другими полимерами является водный раствор ортофосфорной кислоты. Концентрированная ортофосфорная кислота — прямой растворитель целлюлозы, она пригодна для получения прядильных растворов и отвечает основным требованиям, предъявляемым в промышленности к растворителям целлюлозы. Кроме того, она растворяет многие высокомолекулярные соединения различной химической природы, что дает возможность получать композиционные материалы, придавая целлюлозе дополнительные полезные свойства.

Учитывая экологичность и простоту приготовления водных растворов кислоты нами было проведено систематическое исследование процесса растворения в них как самой целлюлозы, так и ее смесей с хитозаном, полиакрилонитрилом, ацетатом целлюлозы, поливиниловым спиртом, поликапроамидом, меланином, полипарафенилен-1, 3, 4-оксадиазолом и некоторыми другими полимерами.

Для растворения целлюлозы необходимо использовать высококонцентрированные водные растворы ортофосфорной кислоты в температурном интервале от 60 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Волокна, сформованные в стандартные водно-спиртовые осадительные ванны из растворов в ортофосфорной кислоте, обладают хорошими

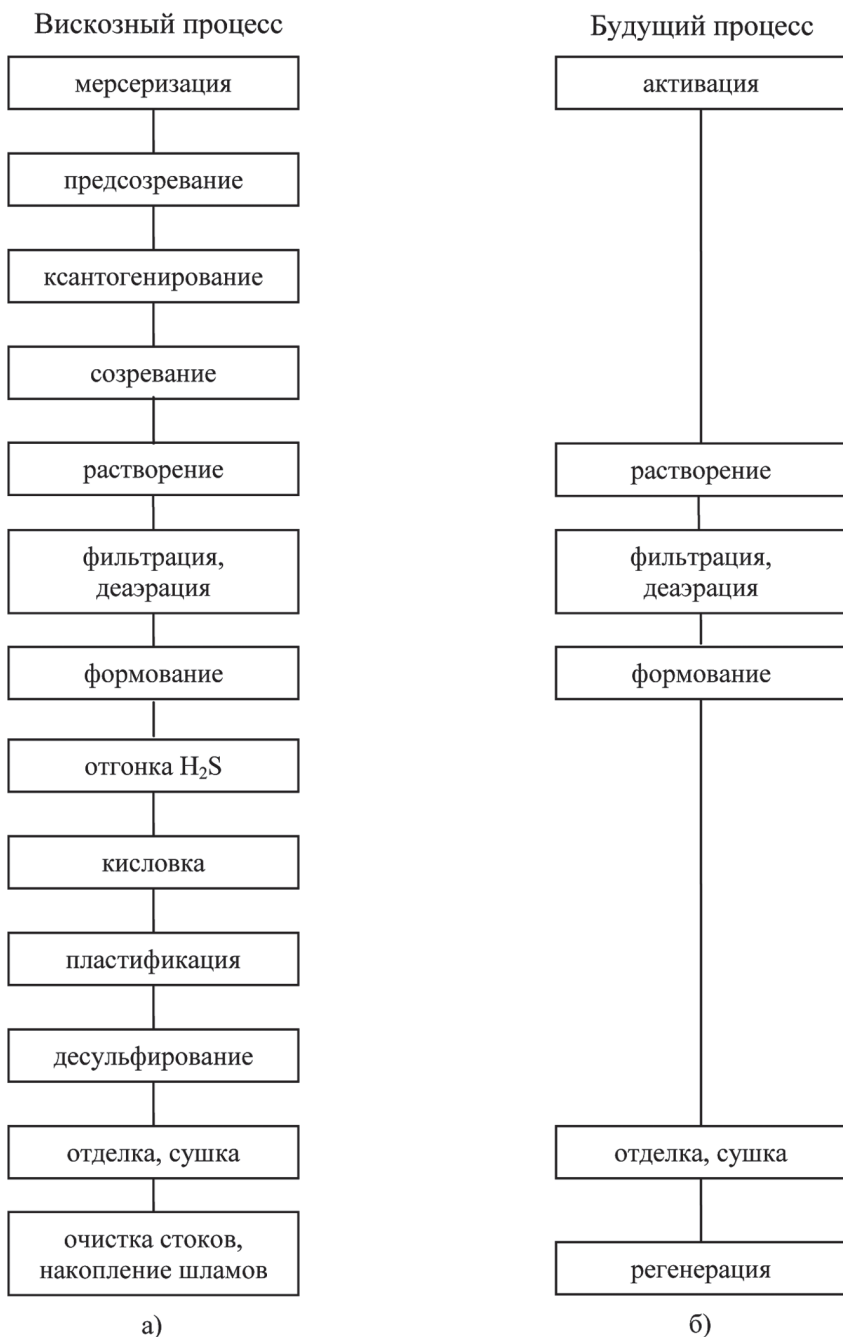


Рис. 1. Основные стадии технологического процесса производства вискозных волокон (а) и производства гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте (б).

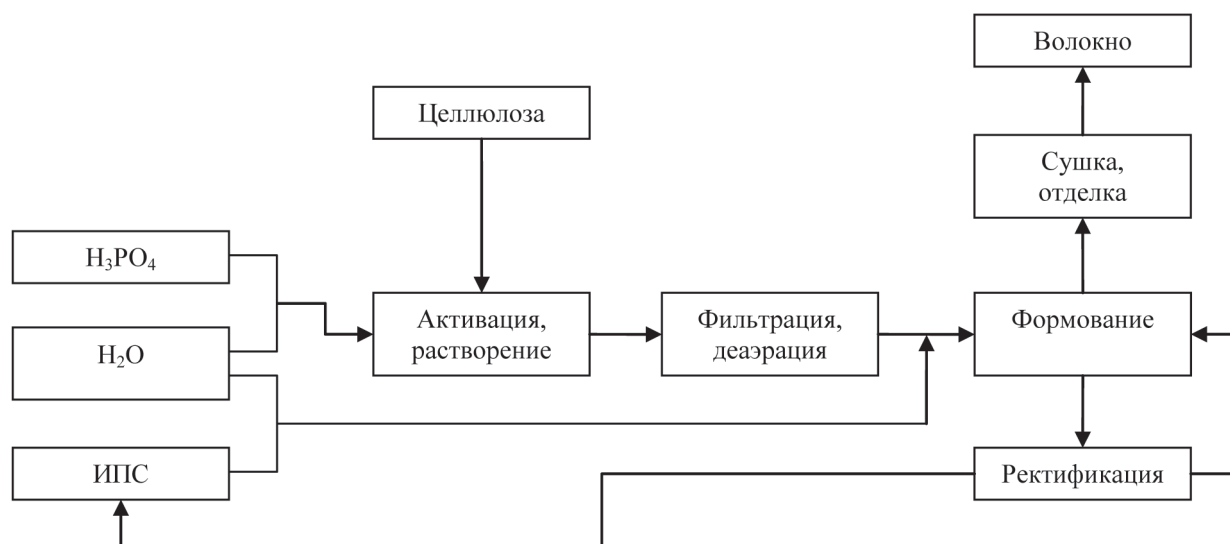


Рис. 2. Схема замкнутого процесса получения гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте.

физико-механическими характеристиками (прочность 15—25 сН/текс при удлинении 8—20%) при высоком модуле упругости в сухом состоянии (500—900 сН/текс). Степень полимеризации целлюлозы в готовом растворе составляет СП ~ 500.

На рисунке 1 представлены основные стадии технологии производства вискозных волокон и новой технологии производства целлюлозных волокон из растворов в ортофосфорной кислоте.

Как следует из данной схемы, в отличие от вискозной технологии разрабатываемый процесс получения гидратцеллюлозных нитей из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте включает значительно меньшее количество технологических стадий. В будущем процессе отсутствуют щелочной и кислотный стоки, а также шламонакопители.

Новый процесс представляет собой замкнутый производственный цикл, что позволяет практически полностью ликвидировать стоки, загрязняющие водоемы. Данное обстоятельство является бесспорным преимуществом нового процесса перед другими известными технологиями (см. рисунок 2).

Повторное использование всех компонентов (за исключением целлюлозы) в замкнутом процессе достигается за счет регенерации объединенных осадительной и промывочных ванн. Регенерация проходит в два этапа: ректификации и частичной выпарки избытка воды для получения растворяющего состава ортофосфорной кислоты. Упаренный раствор ортофосфорной кислоты оказался полностью пригодным для последующего растворения целлюлозы, а вода и водно-спиртовая ректифицированная смесь — для приготовления промывочных и осадительной ванны.

При производстве вискозной нити тратятся огромные количества воды. Так, по данным [10] для производства 1 т вискозной нити необходимо использовать не менее 1 000 м³ чистой воды. В то же время по предварительным расчетам для получения 1 т волокна из прядильных растворов на основе ортофосфорной кислоты будет достаточным использование всего 40 м³ воды, что позволит сократить объемы водопотребления в 25 раз.

Литература

1. L. Zhang [et al.], *Adv. Mater.*, 19 (2007) 821–825.
2. J. Zhou, L. Zhang, *Polymer Journal*, 32 (10) (2000) 866–870.
3. Гойхман А.Ш., Ирклей В.М., Желевская Л.П. Возможности карбаматного способа получения гидратцеллюлозных нитей и пленок. Москва: Химическая промышленность. Серия: промышленность химических волокон, 1988. — 19 с.
4. Sang Youn Oh [et al.], *Fibers and Polymers*, 1.3 (1) (2002) 1—7.
5. A. Adolf, German Patent DE 4 242 437 A1, 1994.
6. А.с. 154 8283 (СССР) // Бюл. изобрет. № 6, 1989.
7. А.с. 154 2711 (СССР) // Бюл. изобрет. № 4, 1990.
8. Гриншпан Д.Д., Лущик Л.Г., Цыганкова Н.Г. // *Хим. волокна*, № 6, 1988.
9. Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Бурд Е.З. Формование нитей и волокон из прядильных растворов целлюлозы в системе ZnCl₂—H₂O // тез. докл. Международной конференции по химическим фолокнам «Химволокна-2000».
10. Новиков А.В., Женихов Ю.Н. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: Учебное пособие. Ч.1. Тверь: ТГТУ, 2006. — 112 с.

