

## ДРЕВЕСИНА КАК ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ. V. ДРЕВЕСНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА КАК ПРИРОДНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ СЫРЬЕ. ЧАСТЬ I

Г.Н. Кононов, А.Н. Веревкин✉, Ю.В. Сердюкова, Д.Д. Хвалько

ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Мытищинский филиал, Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

verevkin@mgul.ac.ru

Рассмотрены вопросы истории развития химической переработки облагороженных технических древесных целлюлоз в целях получения на их основе аддитивных соединений, сложных и простых эфиров. Подробно изложена историческая трансформация технологий получения растительного пергамента, фибры, медно-аммиачного волокна, синтеза нитратов, ксантогенатов и ацетатов целлюлозы, а также методов переработки этих производных в целевые продукты и материалы. Приведено историческое описание получения и перспективы применения простых эфиров целлюлозы и модификации гидратцеллюлозных волокон. Настоящая статья является пятой в цикле «Древесина как химическое сырье. История и современность»; предыдущие части опубликованы в журнале «Лесной вестник» / Forestry Bulletin (2020, т. 24 № 1, № 5; 2021, т. 25 № 3; 2022, т. 26 № 1).

**Ключевые слова:** аддитивные соединения, нитраты целлюлозы, ксантогенаты целлюлозы, ацетаты целлюлозы, простые эфиры целлюлозы, привитые сополимеры

**Ссылка для цитирования:** Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Хвалько Д.Д. Древесина как химическое сырье. История и современность. V. Древесная целлюлоза как природное полимерное сырье. Часть I // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 3. С. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142

«Целлюлоза» (лат. *cellule*)  
А. Броконно, 1818 г.

Целлюлоза является уникальным природным полимером и самым распространенным органическим соединением на Земле. Ежегодно огромная масса углерода (около  $10^{10}$  т), содержащаяся в атмосфере в виде диоксида углерода, с помощью фотосинтеза превращается в растительные углеводы. Они входят в состав тканей растений (в основном, древесных), преимущественно в виде целлюлозы. Содержание углеводов в древесине превышает 40 %. Мировые запасы древесины оцениваются в  $1,5 \cdot 10^{11}$  т, четвертая часть которых находится в России. Ежегодный мировой прирост древесины составляет  $3,5 \dots 4,5 \cdot 10^9$  т, а потребление —  $1,3 \cdot 10^9$  т. Около 15 % заготавливаемой древесины перерабатывается химическими методами, в основном целлюлозно-бумажной промышленностью, для получения «технических целлюлоз».

Основная масса технических целлюлоз, получаемых делигнификацией древесины, используется в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), для производства бумаги и картона. На химическую переработку поступает не более 10 % технических целлюлоз.

Технические целлюлозы для химической переработки, так называемые «растворимые целлюлозы», не должны содержать остаточного лигнина и гемицеллюлоз, поэтому они подвергаются отбелке и облагораживанию.

В технологии химической переработки используются следующие виды таких целлюлоз: предгидролизная сульфатная беленая; сульфитная беленая облагороженная; сульфитно-щелочная беленая; азотнокислотная беленая. Эти технические целлюлозы используют для получения из них аддитивных соединений (растительного пергамента, фибры, медно-аммиачного волокна), нитроцеллюлозы (пороха, волокна, пластмассы, пленок, лаков), вискозы (волокна, нитей, тканей, пленок), ацетилцеллюлозы (волокна, нитей, пленок) и простых эфиров целлюлозы [1].

### Цель работы

Цель работы — рассмотрение методов химической переработки технических древесных целлюлоз для получения на их основе аддитивных соединений, сложных и простых эфиров на историческом фоне развития технологий их производства и переработки в целевые продукты.

## Аддитивные соединения и их использование

Первым реагентом для химической переработки целлюлозы послужила серная кислота, использованная в 1818 г. А. Браконно, сначала для обработки древесины белого бука, а затем для льняной целлюлозы [2]. В первом случае исследователь подверг древесную целлюлозу гидролизу с получением глюкозы, во втором — получил сернокислые эфиры целлюлозы. Вследствие высокой степени кристалличности льняной целлюлозы, это, скорее всего, были аддитивные соединения ее с серной кислотой [2].

**Аддитивные соединения** образуются из целлюлозы при получении некоторых материалов при воздействии на нее ряда реагентов: **растительного пергамента** ( $H_2SO_4$ ), **фибры** ( $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2 + Ca(CNS)_2$ ) и **медно-аммиачного волокна** ( $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ) [3].

Способ получения растительного пергамента был изобретен французами Ж. Пушаром и Л. Фигюе в 1846 г. В промышленном варианте этот процесс был реализован в 1858 г. в Париже [4]. Он заключался в обработке непроклеенной бумаги-основы из хлопчатобумажной тряпичной полумассы 65%-й серной кислотой с последующей промывкой и сушкой.

В настоящее время в качестве основы для получения растительного пергамента используется непроклеенная бумага из 50...75 % сульфатной беленой и 25...50 % сульфитной облагороженной целлюлозы. Для производства так называемого «**крабового пергамента**», предохраняющего крабовые консервы от соприкосновения с металлом, используется бумага из 100 % сульфатной предгидролизной целлюлозы или даже из хлопчатобумажной массы [5].

Процесс получения растительного пергамента на пергаментной машине заключается в обработке бумаги-основы 62–67%-й серной кислотой при температуре 20...30 °С в течение 2...15 с в пергаментирующей ванне с последующим удалением избытка кислоты на отжимном прессе и пропуском пергаментируемого полотна через кислотные ванны. Кислотные ванны соединены по принципу противотока свинцовыми трубами с последующей отмывкой пергамента от серной кислоты до содержания 0,03 % на каскаде промывных спрысковых аппаратов (рис. 1) [6].

Остатки кислоты нейтрализуются пропуском полотна через содовые ванны с последующей промывкой водой, пластификацией 1–1,5%-м раствором хлорида натрия или глицерина, сушкой на сушильных цилиндрах с переменной температурой ~45–85–100–60 °С, охлаждением на холодильном цилиндре и каландрированием.

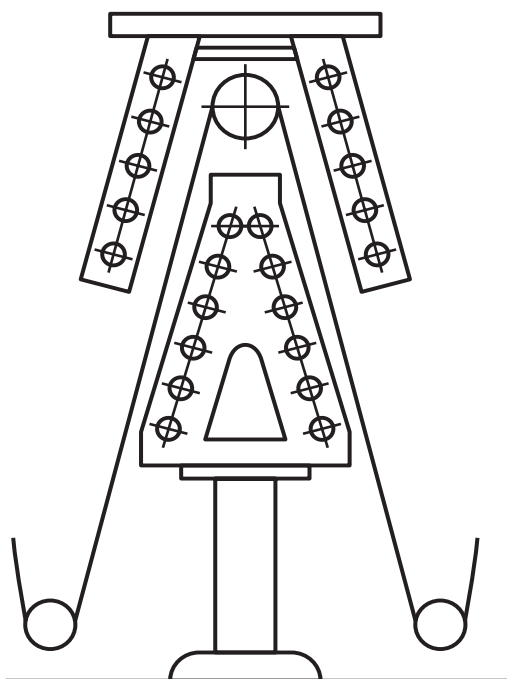


Рис. 1. Схема промывного спрыскового аппарата  
Fig. 1. The scheme of the flushing trigger

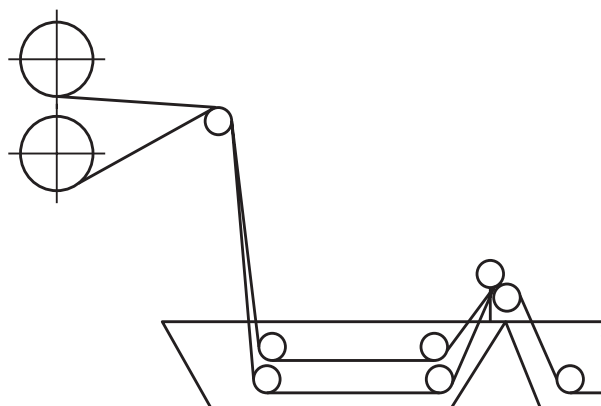


Рис. 2. Схема получения двуслойного пергамента  
Fig. 2. The scheme of obtaining a two-layer parchment

В процессе получения растительного пергамента происходит усадка полотна по толщине на 30...40 % и упрочнение в 3–4 раза по сравнению с исходной бумагой [6].

Отечественные машины позволяют изготавливать однослойный пергамент массой от 35 до 140 г/м<sup>2</sup> со скоростью 100...120 м/мин и производительностью до 825 кг/ч. Изготовление многослойного пергамента массой до 350 г/м<sup>2</sup> осуществляется на подобных машинах, но с дублированием предварительно пергаментируемых бумажных полотен (рис. 2) [6].

Однослойный растительный пергамент широко используется в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, поскольку он позволяет сохранять их качество, вкус и запах,

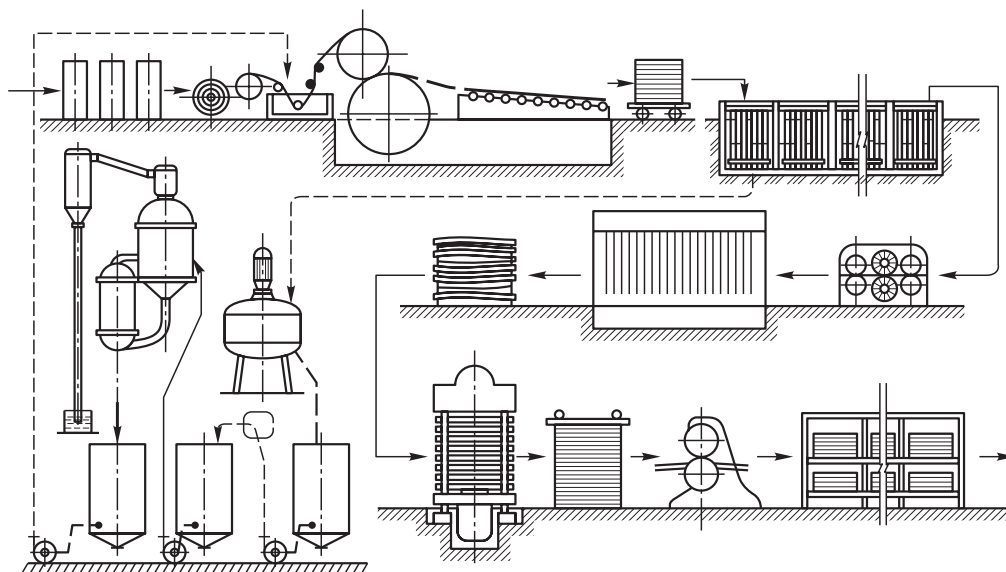


Рис. 3. Схема изготовления листовой фибры периодическим способом  
 Fig. 3. The scheme of manufacturing sheet fiber in a periodic way

препятствует высыханию, окислению и пр. Многослойный пергамент используется в машиностроении и приборостроении в качестве диафрагм для осмоса и ультрафильтрации растворов и т. д. [6].

Следующим пластикоподобным материалом на основе целлюлозы является **фибра** (франц. *Fibre* — волокно). Это твердый роговидный монолитный продукт, образованный из большого числа слоев бумаги-основы пергаментированной 69–72%-м раствором хлорида цинка (реже серной кислотой, роданидом и хлоридом кальция).

Производство фибры появилось в 1859 г., когда американец Т. Тейлор предложил делать многослойный растительный материал путем пергаментации бумаги-основы раствором хлорида цинка. Впоследствии были предложены и другие пергаментирующие составы. В технологии получения фибры используется такая же бумага-основа, что и при производстве растительного пергамента. Монолитную листовую фибру выпускают различных марок толщиной от 0,1 до 12 мм с числом слоев пергаментируемых бумаг массой 65...90 г/м<sup>2</sup> от одного до тридцати и более (рис. 3.).

Большая толщина присуща так называемой **кленной фибре**, изготавливаемой из монолитной фибры склеиванием казеиновым фенолформальдегидным или карбамидоформальдегидным клеем. Однако некоторые предприятия Европы и США выпускают монолитную фибру толщиной до 76 мм.

Кроме листовой фибры из бумаги выпускалась однородная фибра из целлюлозной массы, смешанной с хлоридом цинка методом экструзии в виде трубок диаметром от 3 до 80 мм и стержней различного сечения для электротехнической и радиотехнической промышленности.

К концу 1950-х гг. производство фибры увеличилось в 30 раз. Кроме России ее выпускали еще в девяти странах: США, Англии, Японии, Германии, Франции, Швеции, Италии, Чехословакии и Китае под фирменными названиями «вулканизированная фибра», «Летероид», «Котгонит», «Аргит», «Сполдинг-Армит», «Ледерит», «Ледерштайн», «Хорнекс», «Электрик-Лирлеес» и др.

В середине 1960-х гг. были разработаны непрерывные способы ее производства. Так, в 1967 г. была запущена первая отечественная непрерывно действующая машина «МФН» по производству **рулонной фибры** с установки от 2 до 30 рулонов бумаги-основы, скоростью от 1,5 до 9 м/мин, толщиной вырабатываемой фибры от 0,3 до 2 мм и производительностью до 8 т/сут [6].

К сожалению, бурное развитие пластмасс на основе синтетических полимеров в 1970-е и последние годы привело к резкому сокращению производства фибры, являющейся биоразлагаемым пластиком [6].

Если кратковременное воздействие серной кислоты и хлорида цинка в процессе производства фибры приводят к ограниченному набуханию целлюлозы, то действие на нее куоксама —  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH})_2]$  (**реактив Швейцера**) ведет к образованию растворимого медно-аммиачного аддитивного соединения целлюлозы, используемого при производстве **медно-аммиачного волокна**.

Медно-аммиачный раствор (дигидроксотетрааммиакат меди) был впервые получен швейцарским химиком и ботаником М.Э. Швейцером в 1857 г., обнаружившим его способность растворять хлопок. В 1882 г. Э. Вестон предложил

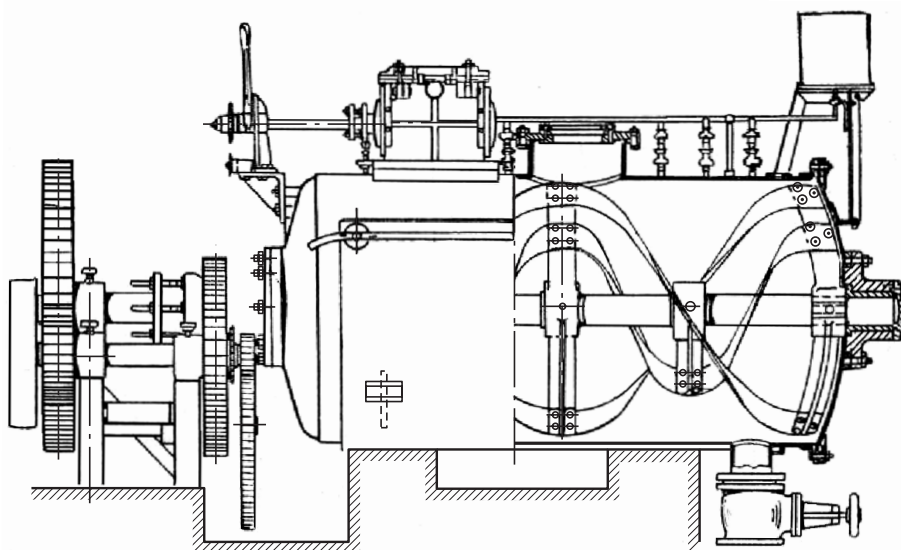


Рис. 4. Аппарат для приготовления медно-аммиачного прядильного раствора  
 Fig. 4. Apparatus for the preparation of copper-ammonia spinning solution

способ получения из этого раствора монопилы для ее использования в производстве ламп накаливания [5]. В 1890 г. Г. Деспайсис взял французский патент на использование медно-аммиачного раствора целлюлозы для изготовления искусственного волокна. Спустя 7 лет, в 1897 г. Г. Паули получил патент на получение текстильной нити из медно-аммиачного раствора и в том же году с участием Э. Фреми и И. Урбана была пущена первая фабрика медно-аммиачного шелка — «**шелка Паули**» в г. Обербрухе (Германия), по методу однованного сернокислотного прядения [7].

В 1901 г. Э. Тиле получил патент на способ формирования медно-аммиачного волокна в воронке с вытягиванием, положивший начало современному двухванному методу прядения водным способом. И в 1904 г. Р. Линкмейгер применил щелочную ванну при прядении вместо водной ванны (щелочной способ) [7, 8].

Промышленное производство медно-аммиачного «**шелка Бемберге**» в США было организовано немецкой фирмой «Bennberg» в 1924–1925 гг., а в России — в 1930-е годы [7, 8].

Современные способы получения медно-аммиачного волокна заключаются в получении в специальном аппарате прядильного раствора путем перемешивания 25%-го водного раствора аммиака, гидроксида меди и влажной целлюлозы в виде рыхлой массы в течение 2–4 ч при температуре не выше 10 °С. Для поддержания температурного режима экзотермического процесса образования аддитивного медно-аммиачного соединения целлюлозы аппарат охлаждается водным раствором поваренной соли (рис. 4.) [7, 8].

После растворения целлюлозы и получения высоковязкого раствора 16...20%-й концентра-

ции, его разбавляют водой в аппаратах объемом 6...8 м<sup>3</sup>, снабженных интенсивно работающими мешалками в течение 4...6 ч до концентрации 7–8 %.

После усреднения 3–4 партий прядильных растворов в течение 6...8 ч в горизонтальных баках их подвергают фильтрации через плотные никелевые сетки по водному способу или капроновую ткань по щелочному способу. Затем осуществляют деаэрацию растворов под небольшим вакуумом 650...720 мм рт. ст. в течение 20...24 ч и направляют их на мокрое прядение.

В настоящее время используется только двухваннный способ мокрого прядения с использованием первой «ванны» с водой и второй — с раствором серной кислоты 1,5–3%-й концентрации. Однованный способ (только с серной кислотой), применяемый ранее, был не экономичен, поэтому в современных производствах не используется.

Формование волокна осуществляется продавливанием отфильтрованного медно-аммиачного раствора целлюлозы через фильеры в первую «ванну» в виде конической воронки с водой, в которой происходит осаждение целлюлозы в струе его раствора с образованием волокна, увлекаемого водой, проходящего через воронку с увеличивающейся скоростью за счет уменьшения площади его сечения. При этом образующееся волокно вытягивается, удлиняясь примерно в 300 раз [9].

Длина воронки для формирования шелковой нити составляет 150 мм с диаметром верхней части 60...70 мм, а для штапельного волокна, соответственно, 500...600 мм при диаметре до 165 мм (рис. 5) [8].



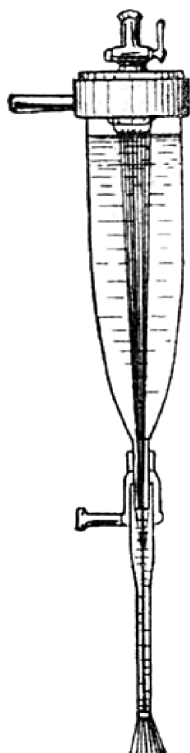


Рис. 5. Воронка для формирования волокна с сильной вытяжкой

Fig. 5. High draw fiber forming funnel

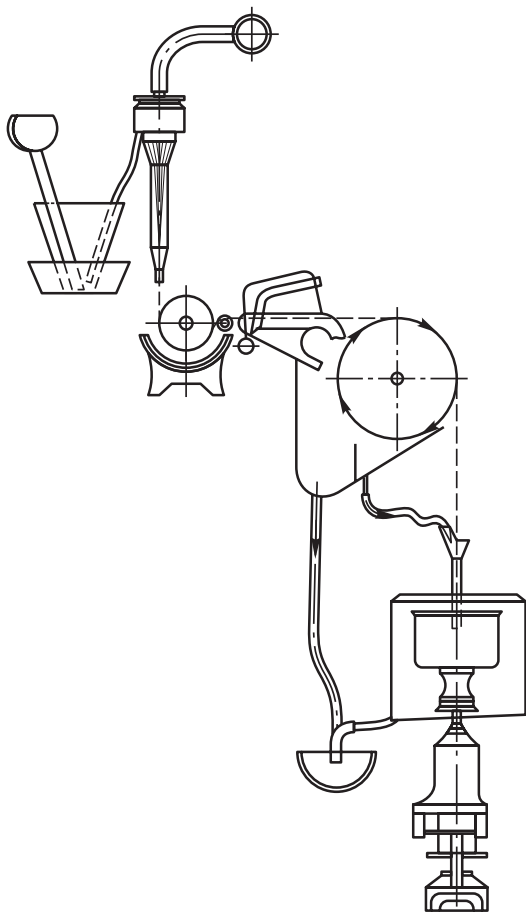


Рис. 6. Схема прядения медно-аммиачного шелка по водному способу

Fig. 6. Scheme of spinning copper-ammonia silk by the water method

Выходящее из воронки волокно поступало во вторую ванну с 1–1,5%-м раствором серной кислоты, в котором происходили разложение аддитивного соединения и образование волокон из регенерированной целлюлозы, формирующихся в центрифуге в шелковую нить, передающуюся на веретено (рис. 6) [9].

Разработке технологий щелочного способа формирования медно-аммиачного волокна, предложенного Р. Линкмейгером, посвящены работы советских инженеров. В 1934–1937 гг. в этом направлении работали М.А. Гартман и В.А. Давыдов. Работы по модернизации технологий были продолжены в 1944–1948 гг. с получением рациональной схемы щелочного прядения и увеличения скорости до 60...100 м/мин по сравнению со скоростью 35...45 м/мин при водном способе [9]. Однако данная технология не применяется у нас в стране вследствие большого расхода реагентов и малой экономичности [8].

Щелочной способ формирования в послевоенное время применялся в Германии и других европейских странах для получения очень тонкой (меньше 10 мкм) медно-аммиачной (гидратцеллюлозной) пленки — «**купрофана**», которая в 2–2,5 раза тоньше целлофана. Процесс протекает с воздушной вытяжкой пленки между литьевой машиной и охладительной ванной с раствором гидроксида натрия, в котором медно-аммиачное соединение целлюлозы превращается в нерастворимое «**соединение Норманна**» —  $[(C_6H_8O_5)Cu]Na_2$ , разлагаемого серной кислотой в ванной кислочивания с выделением гидратцеллюлозы [10].

## Получение нитратов целлюлозы и их использование

Исследование А. Броконно процессов воздействия концентрированных кислот на целлюлозо-содержащие материалы: хлопок, бумагу и древесину, привели его в 1832 г. к получению нитрата целлюлозы путем действия на хлопок концентрированной азотной кислоты. Полученный особый горючий продукт был назван им «**ксилоидином**». Спустя 6 лет, в 1838 г., аналогичные опыты провел Т.-Ж. Пелуз, полностью подтвердив результаты, полученные А. Броконно. А в 1845–1846 гг. К. Шенбейн разработал технический способ нитрования смесью серной и азотной кислот в целях получения основы бездымного пороха «**пироксилина**». Одновременно с К. Шенбейном пироксилин был получен Ф. Беттигером и Ф. Отто, но первые опыты его применения сопровождались взрывами по причине нестабильности продукта и привели к прекращению производства почти повсеместно. Благодаря работам австрийского артиллериста В. Ленка и английского исследователя Ф. Абея в 1865 г. была открыта возмож-

ность стабилизации пироксилина и разработаны промышленные методы производства бездымных порохов. На основе проведенных работ в 1865 г. был создан первый пироксилиновый завод в Англии, затем, в 1877 г., во Франции, в 1881 г. в Германии и в 1891 г. в России. Существенную поддержку производству нитропорохов получило после разработки во Франции Г. Уильямом методики желатинирования нитроцеллюлозы спиртоэфирной смесью.

С 1870 г. начались изыскания мирного применения нитроцеллюлозы, которые привели к разработке методик изготовления из нее нитрошелка, пластических масс, фото- и киноплёнки, лаковых композиций и т. д.

Термин «нитроцеллюлоза» укоренился, поскольку первые исследователи считали ее нитросоединением. Впоследствии А. Бешаном в 1848 г. на основании проведенных экспериментов была предположена эфирная природа этого соединения, окончательно доказанная Й. Эдером лишь в 1880 г.

Были проведены многочисленные исследования и предложены различные теории нитрования целлюлозы. Так, Ч. Кросс, Э. Бивен предполагали образование смешанного серноазотнокислого эфира целлюлозы, переходящего путем омыления в азотный эфир целлюлозы. Г. Уккс и Дж. Белл считали, что сначала образуются серный эфир целлюлозы, который затем разлагается с образованием гидрата целлюлозы, который, в свою очередь, взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитрата. Я. Захария и Р. Мюллер полагали, что нитроцеллюлоза является продуктом абсорбции азотной кислоты целлюлозой [11, 12].

Продуктам нитрования целлюлозы, в зависимости от содержания азота, приписывали различные формулы, считая целлюлозу соединением с небольшой молекулярной массой. Например, К. Шенбейн предлагал для нитроцеллюлозы формулу  $C_9H_{12}N_4O_{13}$ , Т.-Ж. Пелуз —  $C_{23}H_{34}O_{17}(N_2O_5)_6$ , а Й. Эдер, исходя из содержания азота, различал пять ее различных видов — от динитрата целлюлозы ( $C_{12}H_{18}O_9(NO_3)_2$ ) до гексанинтрата целлюлозы ( $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ ). По П. Вьелю, существовало девять видов нитроцеллюлозы: от тетранитроцеллюлозы ( $C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$ ) до додеканитроцеллюлозы ( $C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$ ) [13].

Великий русский ученый Д.И. Менделеев в 1891–1895 гг. интенсивно работал над изучением нитроцеллюлозы и совершенствованием производства бездымного пороха и заменил сушку нитроцеллюлозы на ее обезвоживание спиртом [13]. Он открыл возможность получения «пироколлодия» — однородной нитроцеллюлозы, полностью растворимой в спиртоэфирной смеси. Из нее стали изготавливать порох сначала в России, а потом

и в Америке. Д.И. Менделеев приписывал этому соединению формулу  $C_{30}H_{38}(NO_2)_{12}O_{25}$ .

Обратимость процесса нитрования целлюлозы изучали в 1907 г. Э. Берль и Клеймо. Результаты этих работ впоследствии были использованы для денитрации нитроцеллюлозы и получения из нее нитрошелка [12].

Начало изучения процессов нитрования древесных целлюлоз было положено работами Шримпфа. Проведенные им в 1919 г. исследования показали, что натронная и сульфидная лиственная целлюлозы дают нитрованные продукты, мало отличающиеся от нитроцеллюлоз из хвойной древесины [12].

Долгое время не удавалось получить нитроцеллюлозу с полным замещением все гидроксильных групп, и только в 1933 г. Л. Бушонэ, С. Томм и А. Петипа, применив нитрующую смесь, состоящую из 50 % безводной азотной кислоты, 25 % уксусного ангидрида и 25 % «ледяной» уксусной кислоты, получили продукт с максимально возможной массовой долей содержащегося в нитроцеллюлозе эфирного азота  $w(N) = 14,14 \%$ , что соответствовало степени замещения  $g = 300$ . Показатель  $g$  был введен в 1934 г. У. Финком [12]. Спустя 2 года, в 1935 г., аналогичный продукт был получен Р. Далмоном нитрованием целлюлозы смесью  $N_2O_5$  и  $CCl_4$  (1:2) [12].

Предложенный Финком показатель  $g = 100$  для моонитроцеллюлозы, соответствует массовой доле азота в соединении  $w(N) = 6,75 \%$ ; для динитроцеллюлозы  $g = 200$ ,  $w(N) = 11,11 \%$ ; для тринитроцеллюлозы  $g = 300$ ,  $w(N) = 14,14 \%$ .

В настоящее время нитроцеллюлозные продукты по содержанию азота в них подразделяются на три типа [12, 13]:

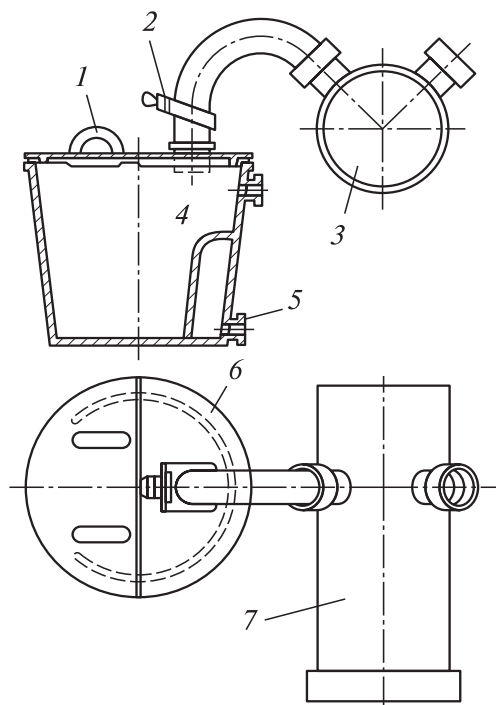
1) **коллоксилин**:  $w(N) = 11,5\text{--}12,0 \%$  азота; применяется для изготовления нитроглицериновых порохов, целлулоида, пленок и лаков;

2) **пироксилин № 1**:  $w(N) = 13,0\text{--}13,5 \%$  азота; применяется в смеси с пироксилином № 2 для изготовления пироксилиновых порохов;

3) **пироксилин № 2**:  $w(N) = 12,05\text{--}12,4 \%$  азота; применяется в смеси с пироксилином № 1 для изготовления пироксилиновых порохов, и аналогичен пироколлодию с 12,6 % азота. Смесь пироксилина № 1 и № 2 иногда называют пироксилином № 3.

Тринитроцеллюлоза является неустойчивым и труднорастворимым соединением, поэтому в промышленных масштабах ее не производят [11].

Процесс получения нитратов целлюлозы состоит из следующих стадий: подготовки целлюлозы; приготовления кислотных смесей; нитрования целлюлозы; стабилизации нитратов целлюлозы; снижения вязкости растворов; обезвоживания; упаковки.



**Рис. 7.** Нитрационный горшок: 1 — ручка; 2 — задвижка; 3 — отсасывающий трубопровод; 4 — сито; 5 — штуцер для крана; 6 — крышка; 7 — отсасывающий трубопровод

**Fig. 7.** Nitrate pot: 1 — handle; 2 — gate valve; 3 — suction pipe; 4 — sieve; 5 — valve fitting; 6 — lid; 7 — suction pipe

Исходную хлопковую или древесную целлюлозу высушивали до 1–2%-й влажности, затем распушали или увлажняли до 45%-й влажности, после чего разрыхляли. Приготовление кислотной смеси производилось из концентрированной 90%-й азотной кислоты и 10%-го олеума в соотношении 1:3 [13–15]. Смешивание проводили в смесителях с двумя лопастными вертикальными мешалками, вращающимися в разных направлениях. Нитрование целлюлозы осуществляли в аппаратах разных конструкций при 40-кратном избытке нитрующей смеси в течение 0,5...2,5 ч и температуре 30...40 °С.

Первыми аппаратами для нитрования, введенными в практику Ф. Абелем в 1865 г. были съемными, емкостью 15...20 л. Впоследствии объем этих сосудов увеличился до 300 л и они стали стационарными, снабжались трубой для удаления оксидов азота (рис. 7) [15].

В 1891 г. был предложен, а 1893 г. внедрен на фирме «Селвик и Лланге» способ нитрования целлюлозы с последующим ее отжимом в специальных центрифугах объемом 1000...2000 л, снабженных барабаном с отверстиями. Через эти отверстия во вращающемся при 30...50 об/мин барабане нитрующая смесь многократно фильтровалась сквозь слой целлюлозы, нитруя ее, а

затем сливалась. Полученный нитрат целлюлозы отделяли от остатков нитрующей смеси центрифугированием при скорости вращения барабана 800...1200 об/мин (рис. 8) [15].

По способу Томсона, впервые примененного в Англии в 1905 г., нитрование целлюлозы проводили в специальных чашах, объемом 200 л с двумя керамическими плитами, между которыми помещалась целлюлоза, залитая нитрующей смесью, а на ее поверхность наливался слой воды, вытесняющий смесь после нитрования и промывающий образовавшийся нитрат целлюлозы, одновременно растворяя образовавшиеся оксиды азота (рис. 9) [15].

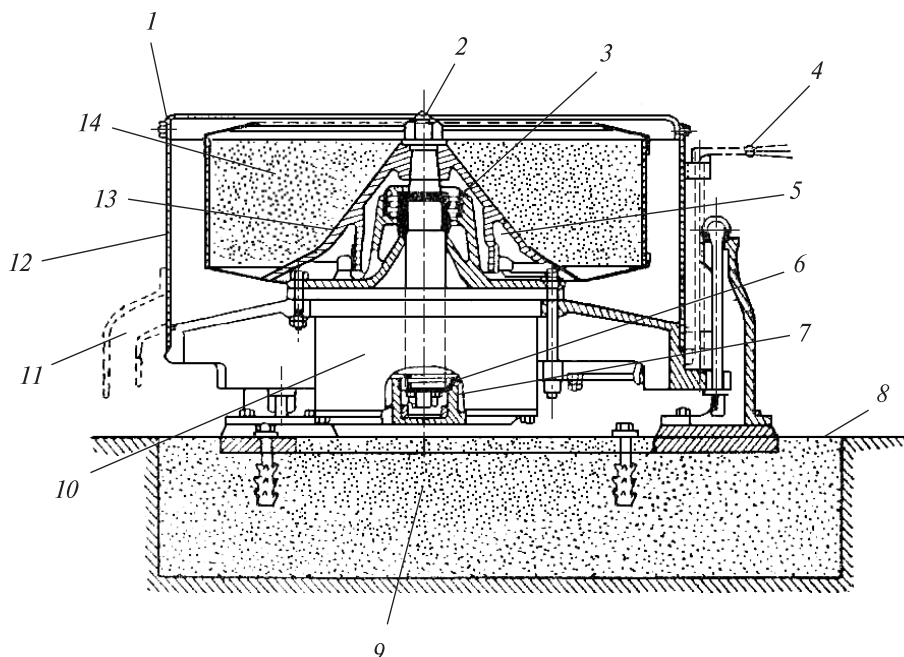
Начиная с 1916 г. начал распространяться метод нитрования целлюлозы в специальных вертикальных резервуарах — **нитраторах**, объемом 800 л, снабженных лопастными мешалками, вращающимися в различных направлениях со скоростью 20...60 об/мин (рис. 10) [15].

Впоследствии были предложены нитраторы непрерывного действия в виде вращающегося наклонного цилиндрического реактора с внутренней спиральной лентой для перемещения нитруемой целлюлозы и центральной перфорированной трубой для подачи нитрующей смеси, а также в виде каскада реакторов для постадийного нитрования целлюлозы. Наиболее интересный вариант нитратора — в виде кислотной ванны с отсасывающими валиками, внутри которых перемещалась транспортирующая сетка, несущая нитруемое полотно (рис. 11) [15].

Однако вследствие сложности конструкции таких аппаратов их применение так же, как гомогенных способов производства нитратов целлюлозы имело эпизодический характер [12, 13, 15].

По окончании нитрования реакцию массу по трубопроводу переводили в центрифугу для удаления из нее нитрующей смеси, затем выгружали в промежуточные бассейны — «**мурильники**» и направляли на **стабилизацию**. Для коллоксилина она заключалась в кипячении в чанах с подачей острого пара и последующей отмывкой холодной водой. В случае пироксилина, М. Абель в 1865 г. добавил стадии измельчения в специальных голландерах Хорна, а впоследствии в конических мельницах и окончательных многократных горячих и холодных промывках в емкостях объемом 20...35 м<sup>3</sup> — «**лаверах**» с планетарными мешалками (рис. 12, 13) [12].

После стабилизации коллоксилин подвергался **отбелке**. По старой технологии отбелка проводилась перманганатом калия в кислой среде с последующей обработкой гидросульфитом натрия и соляной кислотой, а затем промывкой водой. Впоследствии для отбелки стали применять хлорную известь и гипохлорит натрия.



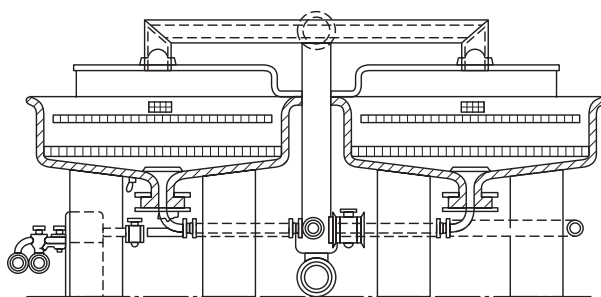
**Рис. 8.** Нитрационная центрифуга: 1 — оцинкованная стальная крышка; 2 — смазочное отверстие; 3, 6 — подшипник; 4 — тормозная рукоятка; 5 — тормоз с подкладкой Ферродо; 7 — шаровой подпятник; 8 — уровень пола; 9 — бетонный фундамент (при установке на уровне земли); 10 — непосредственно-соединенный мотор; 11 — выводной патрубок; 12 — наружный железный кожух; 13 — конус литой стали; 14 — дырчатый барабан

**Fig. 8.** Nitration centrifuge: 1 — galvanised steel cover; 2 — lubrication hole; 3, 6 — bearing; 4 — brake handle; 5 — Ferrod pad brake; 7 — ball bearing; 8 — floor level; 9 — concrete foundation (if installed at ground level); 10 — direct-attached motor; 11 — outlet pipe; 12 — outer iron casing; 13 — cast steel cone; 14 — perforated drum

Стабилизированная и при необходимости отбеленная нитроцеллюлоза подавалась на сгустители с фильтрующим барабаном, а затем на центрифугу и выходила с влажностью 24...25 % для колоксилина и 28...30 % для пироксилина [12].

Большие запасы нитроцеллюлозы, оставшиеся после окончания Первой мировой войны, подвергали обработке водой в цилиндрических автоклавах объемом от 5 до 6 м<sup>3</sup> или трубчатых аппаратах непрерывного действия — «**трубчатках**», длиной до 12 м и диаметром 10 см при температуре 120...130 °С и повышенном давлении для снижения вязкости и степени нитрования в целях дальнейшего использования при изготовлении нитролаков [12, 13].

Последней стадией технологического процесса было обезвоживание нитроцеллюлозы. В первые годы использования нитроцеллюлозы это осуществлялось сушкой воздухом температурой 30...40 °С, что было чрезвычайно опасно из-за электризации и возможности возгорания нитроцеллюлозы в сухом состоянии. Впоследствии стали использовать вытеснение воды этанолом на центрифугах или прессах. В первом случае содержание спирта в нитроцеллюлозе составляло



**Рис. 9.** Нитровальная чаша  
**Fig. 9.** Nitration cup

30...40 %, а во втором — при использовании давления прессования от 15 до 40 МПа — 20...25 % [13].

Полученные волокнистые блоки спиртованной нитроцеллюлозы дробились на медных измельчителях и упаковывались в герметичные стальные оцинкованные бочки для транспортировки. Транспортировка нитроцеллюлозы на перерабатывающие предприятия осуществлялась только во взрывобезопасном спиртованном состоянии для производства порохов и пленок или во влажном состоянии для производства **целлулоида**, лаков, волокон и оболочек [12].



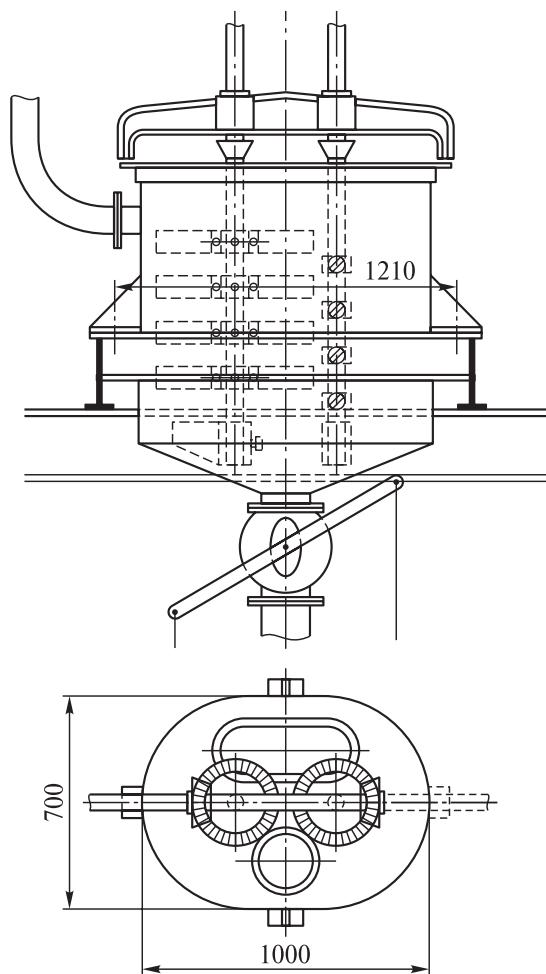


Рис. 10. Нитратор периодического действия  
Fig. 10. Nitrator of periodic action

Основным потребителем нитратов целлюлозы было производство порохов и взрывчатых веществ.

Спиртованный пироксилин № 3 в мешателях обрабатывался смесью спирта и эфира с добавлением стабилизаторов; при этом происходила его желатинизация. Из полученной пороховой массы прессованием удалялся растворитель и полученный пироксилиновый порошок подсушивался на воздухе, вымачивался в воде и окончательно сушился при умеренном нагревании.

При гражданском использовании нитратов целлюлозы коллоксилины условно делились на группы в зависимости от получения из них тех или иных материалов. Коллоксилины с содержанием азота от 10,5 до 11,2 % получили название «целлулоидная» или «лаковая шерсть», растворимая в спирте, с содержанием азота 11,3–11,7 % — так называемая «шелковая» шерсть, растворимая в спиртоэфирной смеси, с содержанием азота 11,7–12,4 % — «пленочная шерсть», растворимая в сложных эфирах, но не растворимая в спирте [10].

Старейшей областью гражданского использования нитратов целлюлозы является получение из них волокон и нитей. Первый патент на получение из спиртоэфирных растворов нитроцеллюлозы как искусственного «нитрошелка» был выдан в 1855 г. англичанину Дж. Аудемарсу. В 1862 г. француз Ч. Озанам впервые применил для пряжи нитроцеллюлозных растворов **фильеры** [8]. В 1883 г. англичанин Дж. Суон получил немецкий патент на использовании нитроцеллюлозных волокон в лампах накаливания, а в 1885 г. на промышленной выставке в Лондоне были показаны покрывала и салфетки, изготовленные из нити, полученные Дж. Суоном из денитрованного волокна [8]. В 1884 г. Гильяром де Шардоне было организовано акционерное общество для реализации этой технологии и в 1891 г. в г. Безансоне (Франция) был пущен первый в мире завод производства искусственного нитроволокна [8], получившего название «шелка Шардоне» [7, 11]. Высокая горючесть нитрошелка потребовала применения его денитрации с получением гидратцеллюлозного волокна с остаточным содержанием азота менее 1 % [10]. Начиная с 1890-х годов в ряде стран, включая Россию, были построены фабрики по производству нитрошелка — первого искусственного волокна на основе целлюлозы [10].

Технологический процесс заключался в воздушном прядении через фильеры волокна из спиртоэфирного раствора нитрата целлюлозы с содержанием 11,5 % азота и 20...25 % воды. Наматываемые на шпули нити орошались водой для отмывки растворителя во влажном состоянии и в процессе мотки пряжи волокна подвергались денитрации гидросульфидом натрия, обливались гипохлоритом натрия и высушивались [10]. Производство нитрошелка просуществовало до середины 1930-х годов и было закрыто вследствие нерентабельности, не выдержав конкуренции с вискозным волокном. Просуществовав 14 лет, производство нитрошелка в США было закрыто в 1934 г., а фабрики в Бразилии в начале 1940-х годов были временно переоборудованы на изготовление из нитроцеллюлозы пищевых оболочек для колбасного производства [10]. Даже масштабные работы по рационализации и удешевлению производства нитрошелка, проведенные в России в 1930-е годы, не привели к изменению ситуации [9].

Иногда использовали нитрование целлюлозы для изготовления «стеклянного батиста» обработкой изделий из тончайшей хлопчатобумажной пряжи при низких температурах смесью концентрированной азотной и серной кислот [10].

Следующими по времени появления материалами на основе нитратов целлюлозы стали **пластические массы**.

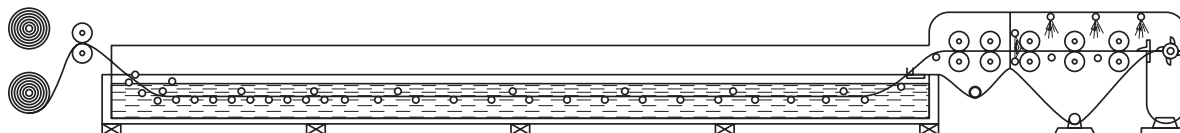


Рис. 11. Нитратор непрерывного действия  
 Fig. 11. Continuous nitrator

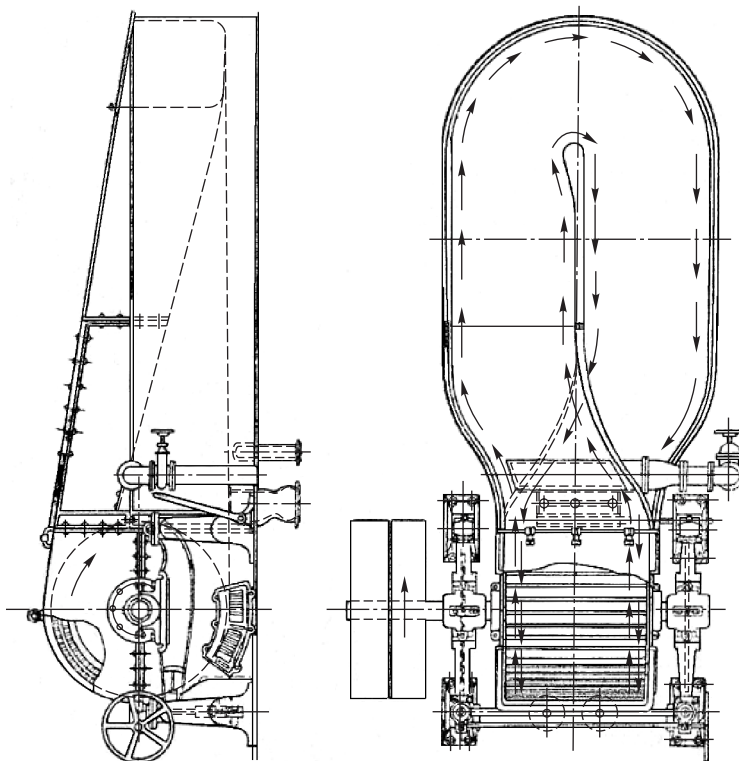


Рис. 12. Голландер Хорна  
 Fig. 12. Horn Hollander

В 1865 г. англичанин А. Паркер взял патент на приготовление из нитроцеллюлозы, камфоры, спирта и растительных масел пластической массы — «паркезит», за что был премирован на Парижской выставке в 1867 г.

В этом же году его сотрудник Д. Спилл, несколько изменив состав композиции, получил пластическую массу, названную «ксилонитом». Массовое производство ксилонита в Англии началось в 1877 г. на Ксилонитовой компании, просуществовавшей до 1950-х годов.

В США Дж. Хайат занимался изготовлением бильярдных шаров из **искусственной слоновой кости** — спрессованной бумажной массы, покрытой лаком. Он обратил внимание на работы А. Паркера и, устранив из смеси для изготовления бильярдных шаров растительные масла и значительно увеличив содержание камфоры, получил высококачественную пластмассу, названную им **целлулоидом**. В 1872 г. братьями Хайд была организована **компания по производству**

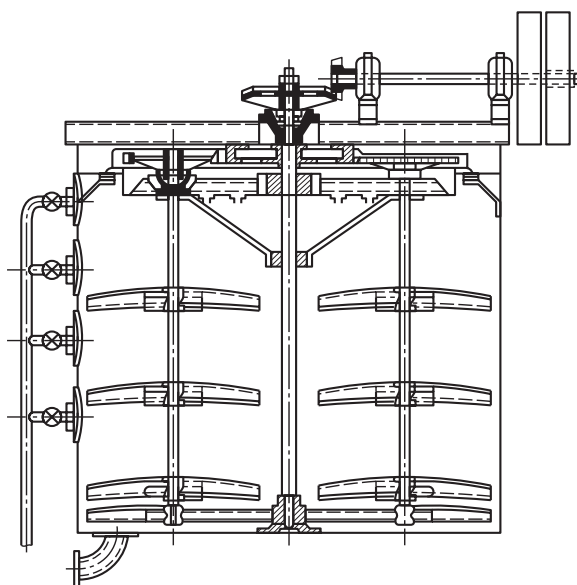


Рис. 13. Лавер с планетарными мешалками  
 Fig. 13. Laver with planetary agitators

**целлулоида** в Нью-Арке, ставшая монополистом производства этой пластмассы вплоть до 1920 г., когда появились фирмы, развившие это производство — «Дюпон» и др.

Во Франции первая целлулоидная фабрика была основана в 1878 г., а затем целлулоидное производство появилось в Германии, Швейцарии, Нидерландах, Италии, Китае и СССР [12].

Целлулоид представляет собой твердый раствор камфоры в нитроцеллюлозе, образуя с ней молекулярное соединение. Для получения целлулоида использовали «целлулоидную шерсть» с добавлением до 30 % этилового спирта и от 16 до 60 % камфоры по отношению к сухому нитрату целлюлозы, в качестве стабилизатора добавляли 1–2 % карбоната. Основными стадиями получения целлулоида являлись смешивание спиртованной нитроцеллюлозы со спиртовым раствором камфоры, вальцевание, прессование в блок, строгание, сушка листов, их выпрямление и полировка.

Смешивание осуществлялось в герметичных смесителях, объемом 100...400 л с мешальными лопастями, вращающимися навстречу друг другу, в течение 2–3 ч при температуре 40...90 °С с последующим удалением избыточного этанола с помощью вакуумного насоса.

Полученная масса для дальнейшей гомогенизации и удаления остаточного спирта до уровня 10...12 % подвергалась вальцеванию в течение 2,5 ч до получения пластин толщиной 8...12 мм. Для окрашивания целлулоида в различные цвета применяли анилиновые красители или цветные пигменты, а для снижения горючести — неорганические и органические антипирены (разные хлориды и сульфаты, казеин, каучук, резинаты и т. д.) на стадиях смешивания и вальцевания.

После вальцевания пластины собирались в пакеты и прессовались в блок-прессах в течение 4 ч при температуре 50...60 °С с подъемом давления от 0,7 до 2 МПа, с последующим охлаждением в течение 4 ч. В результате прессования получались монолитные блоки в виде прямоугольных параллелепипедов или цилиндров массой от 120 до 200 кг и толщиной или диаметром от 100 до 200 мм. Последующее строгание на строгальных и резальных машинах позволяло получать листы — «**пиролины**» толщиной от 0,1 до 20 мм или бесконечную ленту целлулоида толщиной до 3 мм, а также цилиндрические заготовки диаметром от 2 до 60 мм с помощью специальных трубчатых листов. Иногда из сильно вальцованной массы получали целлулоидные трубки разных диаметров с использованием специальных плунжерных листов [11].

Сушка полученных пластин рубок проводилась в специальных вагонетных сушильных камерах коридорного типа в целях удаления оста-

точного спирта в токе, подогретого 35...40 °С воздуха при расчетном времени 12 ч на 0,1 мм толщины. После сушки пластины коротко временно помещались в горячую воду, выпрямлялись и полировались в горячих многоэтажных прессах. Для выпрямления применялось давление 5...15 МПа при температуре 80...90 °С, а для полировки, соответственно, 22,5...30 МПа при 95...100 °С в течение 20...25 мин с последующим охлаждением в течение 15...20 мин.

Полученный целлулоид в виде пластин перерабатывался методами прессования для изготовления деталей оборудования самолетов и автомобилей, декоративных деталей мебели, ванн, поверхностей скольжения лыж, футляров, гребней, рукояток щеток, корпусов ручек и карандашей, оправ очков, пуговиц, деталей ювелирных украшений и т. д. С помощью выдувания паром из сдвоенных пластин получали заготовки сложной формы для изготовления игрушек, кукол, мячей для настольного тенниса и т. д. Толстые пластины, трубки, а также цилиндрические заготовки перерабатывались механическим резанием в различные детали [10].

Кроме целлулоидного метода получения термoplastов из нитроцеллюлозы в 1918 г. на немецкой фабрике в г. Тройсдорфе (Германия) на фирме «RWS» Больке и Лейзифером была разработана технология получения формовочных пресс-композиций без применения летучих растворителей под фирменными названиями «**тролит**», «**лушарид**», «**этролл**» и т. д. Процесс получения таких пресс-композиций заключался в пластификации влажной нитроцеллюлозы с 30 % воды на горячих вальцах с 18...20 % пластификаторов (диметилфталата, и др.) с одновременным добавлением большого количества наполнителя, снижающего горючесть материала (гипс, тяжелый шпат и др.). **Пресс-порошки**, полученные измельчением этих композиций после их охлаждения, использовались для переработки прессованием и экструзией при температуре 125...130 °С и давлении 15...18 МПа. В нашей промышленности такие пресс-композиции с большим содержанием нитроцеллюлозы использовались для облицовки автоштурвалов и другой автомобильной фурнитуры, а с большим содержанием — наполнителей для изготовления малоточных деталей (крышек, заглушек, рукояток и т. д.) [12].

Бурное развитие фотографии в середине XIX в. и появление кинематографа в конце этого столетия повлекли за собой разработку технологий производства из нитроцеллюлозы прозрачных фото и киноплёнок. Материалом для их получения стала «**плёночная шерсть**», которую в проспиртованном состоянии медленно вносили в 3–4%-й раствор камфоры в спиртоэфирной

смеси для достижения 18–22%-й концентрации нитроцеллюлозы в ней.

В качестве спиртового компонента также использовалась смесь метанола с бутанолом или амиловым спиртом. Раствор пропускали через фильтр высокого давления и дегазировали при температурах, близких к температурам кипения растворителей. Полученный раствор подавался на пленочные литьевые машины двух типов: барабанного и ленточного. В первом случае он подавался на полированную поверхность вращающегося барабана диаметром 3–4 м и шириной 1,3–1,4 м со скоростью 15...20 об/мин, нагреваемого внутри горячим воздухом. Затем пленка снималась и пропускалась через сушильную камеру. Во втором случае в пленочной машине ленточного типа проходило формирование и сушка на движущейся закрытой обогреваемой ленте длиной 30 м и шириной 0,7 м со скоростью 25...30 м/мин, с постепенным нагревом в целях дегазации и сушки пленки, с последующей ее резкой и намоткой в рулоны.

Данные технологии позволяли получать пленки толщиной от 0,08 до 0,22 мм, используемые в качестве кино-, фотопленок и лент для магнитной записи.

Более толстые пленки использовались для дублирования с тканью при получении искусственной кожи, а при дублировании с бумагой при производстве моющихся обоев. Процессы дублирования осуществлялись на литьевых машинах, разработанных англичанином Френкелем, в которых формуемый материал изготовлялся на специальной подкладке, скручивался в рулоны вместе с ней, а после их размотки подкладка возвращалась в литьевую машину [10].

Кроме твердых композиций, волокон, пластмасс, пресс-порошков и пленок нитраты целлюлозы использовались для приготовления жидких составов — лаков, эмульсий, клеев и аппретов для тканей и т. д.

Начало применения нитроцеллюлозы в лакокрасочной промышленности относится к 1880 г., когда была установлена возможность применения касторового масла в качестве ее пластификатора, а патент, выданный в 1882 г. Стивенсу на применение в качестве ее растворителя амилацетата можно считать началом производства и применения нитролаков.

Десятью годами позднее был выдан патент У. Крейну на смесь растворителей, названную его именем, для приготовления раствора нитроцеллюлозы, получившего название «цапонлака». Однако эти патенты еще не давали возможности получения качественной пленки лакового покрытия, а пироколлодий, разработанный Д.И. Менделеевым в 1891 г., использовался только как лечебный препарат для заживления ран.

Интенсивное развитие производства нитролаков, начатое в 1918 г., было обусловлено необходимостью использовать большие послевоенные запасы пироксилина. Вскоре из него были получены низковязкие сорта нитроцеллюлозы, что создало благоприятные предпосылки для производства лаков из них.

В связи с низкой концентрацией нитроцеллюлозного пленкообразователя для кистевого нанесения в лаки стали добавлять природные смолы, увеличивающие толщину лакового покрытия при их высыхании. Разработка в середине 1920-х годов методов модифицирования синтетических глифталевых смол высыхающими маслами (алкидные смолы), с которыми нитролаки хорошо совмещались, открыло новое направление в получении комбинированных лаков, развивающееся и в настоящее время [14, 16–27].

Содержание нитратов целлюлозы в комбинированных лаках варьируется от 5 до 20 %, хотя может быть значительно увеличено до 40 % — при изготовлении водных эмульсий на их основе [10].

В настоящее время кроме нитролаков нитраты целлюлозы используют для производства различных видов пороха. Современная потребность отечественной оборонной промышленности в пороховой целлюлозе составляет более 70 000 т в год. Нитрошелк вышел из потребления в середине 1930 г., а целлулоидные пластмассы и нитро кино- и фотопленка были сняты с производства в 1952 г. из-за своей горючести и заменены ацетат целлюлозы.

## Список литературы

- [1] Пен Р.З. Технология целлюлозы. Красноярск: Изд-во СИБГТУ, 2006. Т. 1. 343 с.; Т. 2. 349 с.
- [2] Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников / пер. с нем. З. Роговина, А. Пакшвер; под ред. и с доп. проф. П. Шорыгина. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 620 с.
- [3] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток тканей и органов древесных растений: в 2 т. М.: МГУЛ, 2015. Т. 1. 480 с.
- [4] Словарь целлюлозно-бумажного производства / Е.М. Беркман, С.М. Вишневецкий, Л.О. Иоффе; под ред. Н.В. Рюхина. М.: Лесная пром-сть, 1969. 299 с.
- [5] Васильев Д.Н. Производство фибры. М.-Л.: Гослесбуиздат, 1959. 170 с.
- [6] Пузырев С.А., Бурова Т.С., Кречетова С.П., Рыжов П.Т. Технология обработки и переработки бумаги и картона. М.: Лесн. пром-сть, 1985. 312 с.
- [7] Разумеев А.А. Справочник по производству искусственного волокна / под ред. А.И. Меоса. М.: ОНТИ, 1937. 516 с.
- [8] Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. В 2 т. М.: Химия, 1974. Т. 1. 518 с.
- [9] Роговин З.А. Химия и технология искусственных волокон. М.: Гизлегпром, 1952. 676 с.
- [10] Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. В 2 т. М.; Л.: Химия 1966. Т. 2. 1124 с.
- [11] Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов / пер. с англ. В.В. Арнольдова / под ред. Н.Т. Романченко. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 666 с.



- [12] Ушаков С.Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Л.: Госхимиздат, 1941. 502 с.
- [13] Закошиков А.П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. 372 с.
- [14] Киттель Г. Целлюлозные лаки / под ред. Е.Ф. Беленького. Л.: Госхимиздат, 1957. 327 с.
- [15] Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под ред. Н.И. Кленковой. Л.: Химия, 1974. 206 с.
- [16] Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И., Гребенникова О.В., Монжаренко М.А. Влияние свойств полимерной матрицы катализатора на процесс переработки растительной биомассы // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, 2023. № 1 (51). С. 45–50.
- [17] Хакимова Ф.Х., Носкова О.А., Котельников С.А., Синяев К.А. Получение природного полимерного материала для использования в энергонасыщенных композициях // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника, 2019. № 56. С. 72–82.
- [18] Косточко А.В., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я. Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы // Пластические массы, 2019. № 9–10. С. 41–44.
- [19] Крюгер Д. Ацетилцеллюлоза и другие органические эфиры целлюлозы / под ред. З.А. Роговина. М.: ГОНТИ, 1938. 448 с.
- [20] Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1971. 232 с.
- [21] Яценкова О.В., Скрипников А.М., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Воробьев С.А., Кузнецов Б.Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели // Химия растительного сырья, 2020. № 1. С. 303–314.
- [22] Степина И.В., Содомон М., Кононов Г.Н., Петухов В.А. Компонентный состав модифицированного растительного сырья // Инженерный вестник Дона, 2022. № 9 (93). С. 223–231.
- [23] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В. Микелиз древесины, его продукты и их использование // Сб. тезисов докл. Междунар. симп. МФ МГТУ им. Н.Э. Баумана «Лесной комплекс в цифровой экономике». М.: Научные технологии, 2019. С. 89–90.
- [24] Корнев П.П., Максимов А.А., Баранова А.Е., Осовская И.И. Получение целлюлозы из растительного сырья // Леса России: политика, промышленность, наука, образование. материалы VII Всероссийской научно-технической конференции. Санкт-Петербург, 2022. С. 198–199.
- [25] Никитина З.К., Гордонова И.К. Изучение целлюлазной активности коллекционных штаммов мицелиальных грибов // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 2022. Т. 25. № 11. С. 29–35.
- [26] Минес К. Бензилцеллюлоза и другие простые и сложные эфиры целлюлозы. М.: Гослестехиздат, 1936. 117 с.
- [27] Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A., Gainutdinov R.V., Petukhov D.I., Voronov V.V., Chernova E.V., Fedorov P.P. High lignin content cellulose nanofibrils obtained from thermomechanical pulp // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2022. Т. 13. № 6. С. 698–708.

## Сведения об авторах

**Кононов Георгий Николаевич** — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), академик РАЕН, уч. секретарь секции «Химия и химическая технология древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, [kononov@mgul.ac.ru](mailto:kononov@mgul.ac.ru)

**Веревкин Алексей Николаевич** — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), [verevkin@mgul.ac.ru](mailto:verevkin@mgul.ac.ru)

**Сердюкова Юлия Владимировна** — ст. преподаватель МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), [caf-htdip@mgul.ac.ru](mailto:caf-htdip@mgul.ac.ru)

**Хвалько Даниил Денисович** — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), [verevkin@mgul.ac.ru](mailto:verevkin@mgul.ac.ru)

Поступила в редакцию 27.12.2022.

Одобрено после рецензирования 28.02.2023.

Принята к публикации 22.03.2023.

# WOOD AS CHEMICAL RAW MATERIAL. HISTORY AND MODERNITY

## V. WOOD PULP AS NATURAL POLYMER RAW MATERIAL. PART I

G. N. Kononov, A.N. Verevkin✉, Yu.V. Serdyukova. D.D. Khvalko

BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

verevkin@mgul.ac.ru

The history of chemical processing development of the improved technical wood cellulose for the receiving of the additive derivatives, complex and simple ethers on their basis are considered. The historical transformation of technologies for the production of plant parchment, fiber, copper-ammonia fiber, synthesis of cellulose nitrates, xanthogenates and acetates, as well as methods for processing these derivatives into target products and materials is described in detail. The historical description of the preparation and prospects for the use of cellulose esters and modification of cellulose fiber hydrate is given. This article is the fifth in the cycle «Wood as a chemical raw material. History and modernity»; the previous parts were published in the journal *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin* (2020, v. 24, no 1, № 5; 2021, v. 25 no. 3; 2022, v. 26 no. 1).

**Keywords:** additive compounds, cellulose nitrates, cellulose xanthogenates, cellulose acetates, cellulose esters, grafted copolymers

**Suggested citation:** Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V., Khval'ko D.D. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. V. Drevesnaya tsellyuloza kak prirodnoe polimernoe syr'e. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. V. Wood pulp as natural polymer raw material. Part I]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 3, pp. 128–142. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142

## References

- [1] Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp Technology]. Krasnoyarsk: SIBGTU, 2006, v. 1, 343 p; v. 2, 349 p.
- [2] Gess K. *Khimiya tsellyulozy i ee sputnikov* [Pulp chemistry and its satellites]. Ed. P. Shorygina. Leningrad: Goskhimtekhnizdat, 1934, 620 p.
- [3] Kononov G.N. *Dendrokhiimiya. Khimiya, nanokhiimiya i biogeokhiimiya komponentov kletok tkaney i organov drevesnykh rasteniy* [Dendrochemistry. Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of components of tissue cells and organs of woody plants], in 2 v. Moscow: MGUL, 2015, v. 1, 480 p.
- [4] *Slovar' tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Dictionary of pulp and paper production] / E.M. Berkman, S.M. Vishnevsky, L.O. Ioffe. Ed N.V. Ryukhin. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forestry industry], 1969, 299 p.
- [5] Vasil'ev D.N. *Proizvodstvo fibry* [Production of fiber]. Moscow–Leningrad: Goslesbumizdat, 1959, 170 p.
- [6] Puzyrev S.A., Burova T.S., Krechetova S.P., Ryzhov P.T. *Tekhnologiya obrabotki i pererabotki bumagi i kartona* [Paper and cardboard processing and recycling technology]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' [Forestry industry], 312 p.
- [7] Razumeev A.A. *Spravochnik po proizvodstvu iskusstvennogo volokna* [Handbook on the artificial fiber production]. Ed. A.I. Meos. Moscow: ONTI, 1937, 516 p.
- [8] Rogovin Z.A. *Osnovy khimii i tekhnologii khimicheskikh volokon* [Fundamentals of chemistry and technology of chemical fibers] [For universities]. In 2 vol. Moscow: Himiya [Chemistry], 1974, v. 1, 518 p.
- [9] Rogovin Z.A. *Khimiya i tekhnologiya iskusstvennykh volokon* [Chemistry and technology of artificial fibers]. Moscow: Gizlegprom, 1952, 676 p.
- [10] Khuvink R., Staverman A. *Khimiya i tekhnologiya polimerov* [Chemistry and technology of polymers]. In 2 vol. Moscow–Leningrad: Publishing House Chemistry, 1966, v. 2, 1124 p.
- [11] Golding B. *Khimiya i tekhnologiya polimernykh materialov* [Chemistry and technology of polymer materials]. Ed. N.T. Romanchenko. Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1963, 666 p.
- [12] Ushakov S.N. *Efiry tsellyulozy i plasticheskie massy na ikh osnove* [Cellulose esters and plastic masses based on them]. Leningrad: Goskhimizdat, 1941, 502 p.
- [13] Zakoshchikov A.P. *Nitrotsellyuloza* [Nitrocellulose]. Moscow: Publishing house and printing house Oborongiz, 1950, 372 p.
- [14] Kittel' G. *Tsellyuloznye laki* [Cellulose varnishes]. Ed. E.F. Belenky. Leningrad: Goskhimizdat, 1957, 327 p.
- [15] Bytenskiy V.Ya., Kuznetsova E.P. *Proizvodstvo efrov tsellyulozy* [Production of cellulose esters]. Ed. N.I. Klenkova. Leningrad: Chemistry: Leningrad Branch, 1974, 206 p.
- [16] Filatova A.E., Sul'man A.M., Shimanskaya E.I., Grebennikova O.V., Monzharenko M.A. *Vliyanie svoystv polimernoy matritsy katalizatora na protsess pererabotki rastitel'noy biomassy* [Influence of the properties of the polymer matrix of the catalyst on the processing of plant biomass]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry], 2023, no. 1 (51), pp. 45–50.
- [17] Khakimova F.Kh., Noskova O.A., Kotel'nikov S.A., Sinyaev K.A. *Poluchenie prirodnogo polimernogo materiala dlya ispol'zovaniya v energonasyshchennykh kompozitsiyakh* [Obtaining natural polymeric material for use in energy-saturated compositions]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika* [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Aerospace Engineering], 2019, no. 56, pp. 72–82.
- [18] Kostochko A.V., Valishina Z.T., Deberdeev R.Ya. *Osobennosti struktury i svoystv nitratov pen'kovoy tsellyulozy* [Features of the structure and properties of hemp cellulose nitrates]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2019, no. 9–10, pp. 41–44.
- [19] Kryuger D. *Atsetiltellyuloza i drugie organicheskie efiry tsellyulozy* [Acetylcellulose and other organic cellulose esters]. Ed. Z.A. Rogovin. Moscow: GONTI, 1938, 448 p.
- [20] Akim E.L., Perepechkin L.P. *Tsellyuloza dlya atsetilirovaniya i atsetaty tsellyulozy* [Cellulose for acetylation and cellulose acetates]. Moscow: Forest Industry, 1971, 232 p.

- [21] Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.V., Vorob'ev S.A., Kuznetsov B.N. *Novyy metod polucheniya mikrofibrillirovannoy tsellyulozy iz drevesiny eli* [A new method for obtaining microfibrillated cellulose from spruce wood]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2020, no. 1, pp. 303–314.
- [22] Stepina I.V., Sodomon M., Kononov G.N., Petukhov V.A. *Komponentnyy sostav modifitsirovannogo rastitel'nogo syr'ya* [Component composition of modified plant raw materials]. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2022, no. 9 (93), pp. 223–231.
- [23] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V. *Mikoliz drevesiny, ego produkty i ikh ispol'zovanie*. Collection of abstracts of the international symposium of the MF Bauman Moscow State Technical University «Forest Complex in the digital Economy». Moscow: Scientific Technologies, 2019, pp. 89–90.
- [24] Kornev P.P., Maksimov A.A., Baranova A.E., Osovskaya I.I. *Poluchenie tsellyulozy iz rastitel'nogo syr'ya* [Obtaining cellulose from vegetable raw materials]. *Lesa Rossii: politika, promyshlennost', nauka, obrazovanie. materialy VII Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Forests of Russia: politics, industry, science, education. materials of the VII All-Russian Scientific and Technical Conference]. St. Petersburg, 2022, pp. 198–199.
- [25] Nikitina Z.K., Gordonova I.K. *Izucheniye tsellyulaznoy aktivnosti kollekttsionnykh shtammov mitselial'nykh gribov* [Study of the cellulase activity of collection strains of filamentous fungi]. *Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy i farmatsevticheskoy khimii* [Questions of Biological, Medical and Pharmaceutical Chemistry], 2022, v. 25, no. 11, pp. 29–35.
- [26] Mines K. *Benziltsellyuloza i drugie prostye i slozhnye efiry tsellyulozy* [Benzylcellulose and other simple and complex cellulose esters]. Moscow: Goslestehizdat, 1936, 117 p.
- [27] Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A., Gainutdinov R.V., Petukhov D.I., Voronov V.V., Chernova E.V., Fedorov P.P. High lignin content cellulose nanofibrils obtained from thermomechanical pulp. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2022. T. 13. № 6. C. 698–708.

## Authors' information

**Kononov Georgiy Nikolaevich** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, the Scientific Secretary of section «Chemistry and engineering chemistry of wood» RHO of D.I. Mendeleev, kononov@mgul.ac.ru

**Verevkin Aleksey Nikolaevich** <sup>✉</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), verevkin@mgul.ac.ru

**Serdyukova Yulia Vladimirovna** — Senior Lecturer of the BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

**Khvalko Daniil Denisovich** — Student of the BMSTU (Mytishchi branch), verevkin@mgul.ac.ru

Received 27.12.2022.

Approved after review 28.02.2023.

Accepted for publication 22.03.2023.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest