

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

Г.Н. Кононов, А.Н. Веревкин✉, Ю.В. Сердюкова, В.А. Петухов

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 технологии 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., Петухов В.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. V. Древесная целлюлоза как природное полимерное сырье. Часть II // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 6. С. 98–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-6-98-113

*Окончание (начало «Лесной вестник / Forestry Bulletin»,
2023. Т. 27. № 3. С. 128–142.
DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-128-142) [1, 2]*

Получение ксантогенатов целлюлозы и их переработка

Получение следующего производного целлюлозы **ксантогената** связано с открытием в 1844 г. английским химиком Дж. Мерсером способа активации целлюлозы путем ее обработки 20%-м раствором гидроксида натрия «на холоду». Такой метод получения **алкалицеллюлозы** назвали **мерсеризацией**, что положило начало использованию ксантогенатов целлюлозы, открытых в 1891 г. тремя другими англичанами: Ч. Кроссом, Э. Бивеном и Дж. Бидлом путем обработки алкалицеллюлозы сероуглеродом [3, 4]. В 1893 г. Дж. Мерсер получил патент на производство **вискозы** — вязкого концентрированного раствора ксантогената целлюлозы в щелочном растворе. Впоследствии были выданы еще несколько патентов на использование вискозы для получения различных материалов. В 1898 г. Ч. Стерн в Германии впервые получил из вискозы искусственный шелк по **двухванному методу**, а в 1900 г. Г. Тофем запатентовал получение **вискозного шелка по центрифугальному методу**,

в 1905 г. Ч. Стерн и М. Мюллер взяли патент на применение бессульфитнокислой осадительной ванны при его получении.

Промышленное производство вискозного волокна началось в 1905 г. на фабрике в г. Ковентри в Англии, а в 1908 г. во Франции Ж. Бранденбергером были впервые получены пленки из регенерированной вискозной целлюлозы, впоследствии названные **целлофаном** [5–7].

Длительное время обсуждался вопрос о строении ксантогенатов целлюлозы. Ч. Кросс и Э. Бивен считали их молекулярными соединениями гидроксида натрия с натриевой солью кислого эфира целлюлозы и угольной кислоты, в 1928 г. П. Каррер, Ф. Хайзер и Т. Лизер опубликовали эмпирическую формулу ксантогенатов целлюлозы $-NaS-C-$, которая была подтверждена в работах Г. Гейгера, получившего в 1930 г. в результате обработки алкалицеллюлозы большим избытком сероуглерода ксантогенатов со степенью замещения $\gamma = 150$ [8–11]. И только в 1939 г. З.А. Роговину удалось синтезировать полностью замещенный ксантогенат целлюлозы со степенью замещения $\gamma = 300$ при использовании трехкратного избытка сероуглерода [12–16].

Предложение о необходимости развития производства вискозного волокна в России было впервые сделано Д.И. Менделеевым после посещения им промышленной выставки в Париже в 1900 г., на которой впервые демонстрировались образцы вискозного шелка. В российской газете «Речь» от 18 августа 1900 г. он писал: «Пожелаем, чтобы у нас скорее появилось производство вискозного шелка и распространилась широко... Если бы мы отбросы переработки древесины превратили изделия из вискозы, особенно волокна, то разбогатели бы побольше, чем от всей нашей торговли». Памятуя слова великого ученого, в 1909 г. в с. Большие Мытищи под Москвой (ныне г. Мытищи) англо-бельгийским акционерным обществом «Вискоза» был пущен первый завод вискозного волокна, на базе которого в 1930-е годы был основан Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна (ВНИИВ) с опытным заводом и проектным институтом (ГИПРОИВ).

Работы по совершенствованию получения искусственного волокна были начаты в 1920-е годы П.П. Шорыгиным в Институте органической химии АН СССР (ныне Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) и продолжены во ВНИИИВ Л.П. Жеребовым и в МХТИ им. Д.И. Менделеева (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева — РХТУ) З.А. Роговиным. В 1919–1924 гг. П.П. Шорыгин, автор монографий по органической химии, химии углеводов и химии целлюлозы, был профессором химического факультета Московского лесотехнического института, а Л.П. Жеребов, основоположник теоретических основ ЦБП, был его деканом [17–20]. Впоследствии З.А. Роговин занимал должность заведующего кафедрой Московского государственного текстильного института (ныне Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина) [21].

На ранних этапах производства технология получения вискозы заключалась в мерсеризации листовой целлюлозы влажностью 6 % в течение 40...60 мин с последующим отжимом 100...200 кг алкалицеллюлозы в прессе при давлении 30 МПа до степени отжима 2,5...3,0. Впоследствии стали использовать **ванны-прессы** с загрузкой до 1000 кг целлюлозы для ее мерсеризации с последующим отжимом в них (рис. 1.) [12].

Мерсеризованные листы целлюлозы измельчались в аппаратах Вернера — Пфлейдерера периодического действия с зубчатыми лопастями в течение 2–3 ч с производительностью 10 000 кг/сут. (рис. 2) [12].

Мерсеризованная измельченная целлюлоза (алкалицеллюлоза) направлялась на **предсозревание**

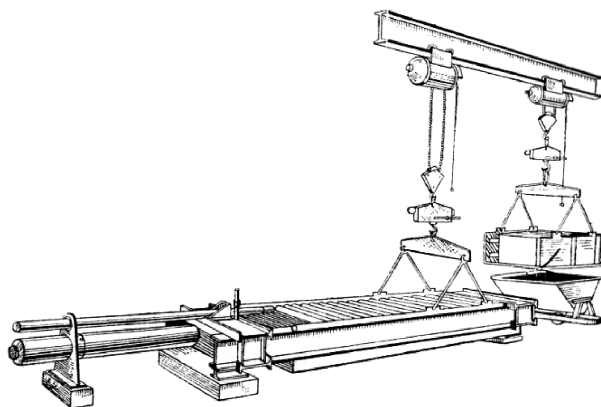


Рис. 1. Мерсеризационная ванна-пресс
Fig. 1. Mercerization bath-press

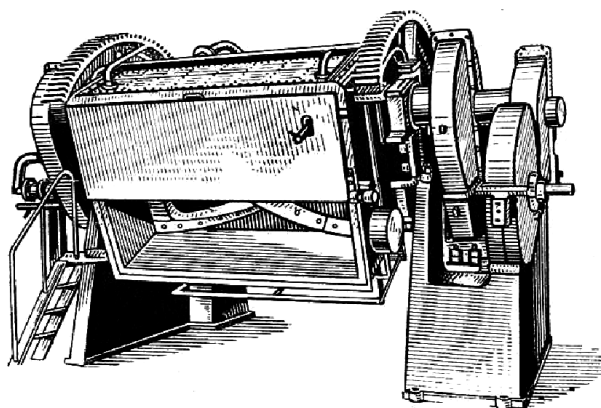


Рис. 2. Измельчитель периодического действия
Fig. 2. The discontinuous chopper

для снижения степени полимеризации в герметические железные ящики объемом 70...400 л продолжительностью от 2 до 3 сут. при температуре 23 °С. Впоследствии для этих целей стали использовать бункеры большего размера емкостью 3000...5000 л.

В 1950-е годы стали внедряться непрерывные способы мерсеризации с использованием более совершенного оборудования.

При непрерывной мерсеризации исходная целлюлоза использовалась в виде рыхлой массы, загружаемой вместе с раствором щелочи в смеситель объемом 2500...3000 л, снабженный вертикальной мешалкой, с производительностью 15000...25000 кг/сут. Продолжительность процесса составляла 10...15 мин. Непрерывный отжим осуществлялся на ситовых прессах, вакуум-фильтрах и шнек-прессах.

При непрерывном отжиме в шнек-прессах использовалась суспензия алкалицеллюлозы концентрацией до 10–12 % со степенью ее отжима до 3,0 и производительностью 30 000...40 000 кг/сут. (рис. 3) [12].

Измельчение алкалицеллюлозы при непрерывном способе осуществлялось в измельчителях,

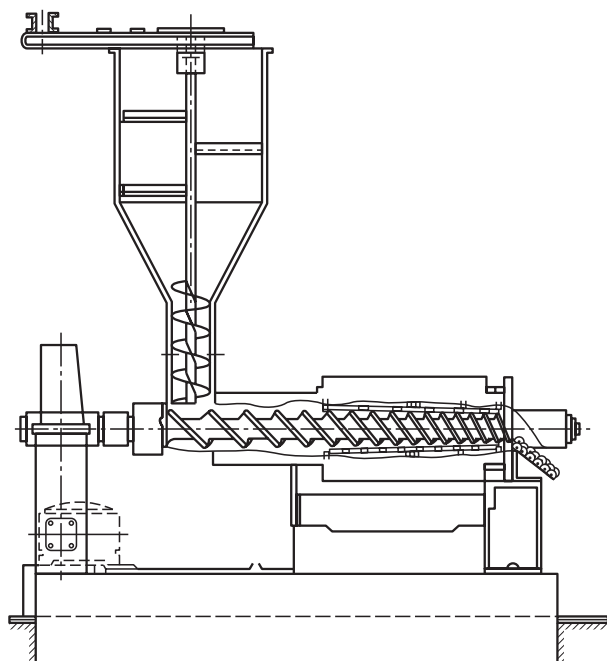


Рис. 3. Шнек-пресс для отжима алкалицеллюлозы
Fig. 3. Fiber press for alkalicellulose

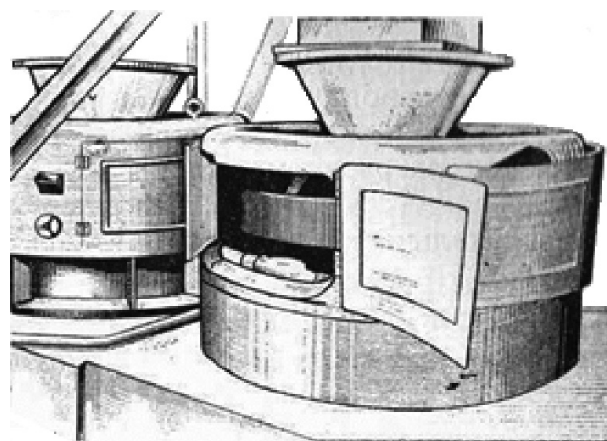


Рис. 4. Измельчитель непрерывного действия
Fig. 4. Shredding machine

работающих по принципу дисковых мельниц со скоростью вращения 800...2000 об./мин при времени измельчения 3...5 мин с производительностью 25 000...50 000 кг/сут. (рис. 4) [12].

Непрерывное предсозревание алкалицеллюлозы осуществлялось на нескольких пластинчатых качающихся транспортерах, расположенных один над другим с пересыпанием алкалицеллюлозы с верхних на нижние транспортеры, движущиеся со скоростью 8...37 м/ч при продолжительности процесса от 18 до 32 ч температуре 25 °С, влажности воздуха 90...92 % с производительностью до 60 000 кг/сут.

Использование вращающихся труб диаметром 2,7 м и длиной 30...40 м, установленных с уклоном 1° в сторону выгрузки алкалицеллюлозы

при их вращении со скоростью 10...15 об./ч и производительностью 30 000...60 000 кг/сут. позволяло сокращать продолжительность процесса до 12...24 ч за счет несколько повышенной температуры, поддерживаемой циркуляцией теплой воды в рубашке трубы [12].

После окончания процесса предсозревания алкалицеллюлоза подвергалась ксантогенированию в целях получения продукта с небольшой степенью замещения ($\gamma \leq 50$), хорошо растворимого в разбавленных щелочных растворах, путем обработки 32...40 % сероуглерода относительно массы целлюлозы в аппаратах периодического действия.

Первыми из таких аппаратов были **ксантбараны**. Они представляли собой шестигранные или цилиндрические барабаны вращающиеся со скоростью 1,5–2 об./мин с объемом от 3,8 до 8 м³ и загрузкой от 250 до 600 кг алкалицеллюлозы в них. Внутри ксантбарана имелась полая ось для подачи сероуглерода и удаления его избытка после ксантогенирования с помощью вакуума. Для терморегулирования аппарат снабжался водяной рубашкой и при температуре 25 °С процесс продолжался 2...2,5 ч, при температуре 35 °С и времени 1 ч, а при температуре 45 °С — 35 мин (рис. 5) [12].

Впоследствии стали использовать аппараты, в которых кроме барабанов ксантогенирования осуществляли частичное растворение продукта в разбавленном растворе щелочи. К таким аппаратам относятся **вакуумксантосмесители и ксантогенераторы**.

Вакуумксантосмеситель представляет собой герметичный термостатированный аппарат с двумя горизонтальными размещаемыми гладкими коленчатыми валами, вращающимися в разном направлении, и вертикальной пропеллерной мешалкой. Благодаря интенсивному перемешиванию время ксантогенирования при температуре 25 °С сокращалось до 1...1,5 ч, по окончании которого в аппарат вводилось необходимое количество щелочного раствора, затем перемешивание осуществлялось при дополнительном включении пропеллерной мешалки до полного растворения ксантогената в течение 2 ч с получением вязкого раствора. Данный аппарат имел объем от 7,5 до 30 м³ с загрузкой соответственно от 1500 до 6000 кг алкалицеллюлозы с общей продолжительностью мерсеризации и предварительным растворением ксантогената в течение 4,5...5 ч.

Ксантогенаторы представляли собой герметичные аппараты с горизонтальной мешалкой в виде восьмерки, рассчитанные на загрузку 750...800 кг, а впоследствии 5000...6000 кг алкалицеллюлозы и продолжительностью процесса ксантогенирования 1,5 ч, с последующим

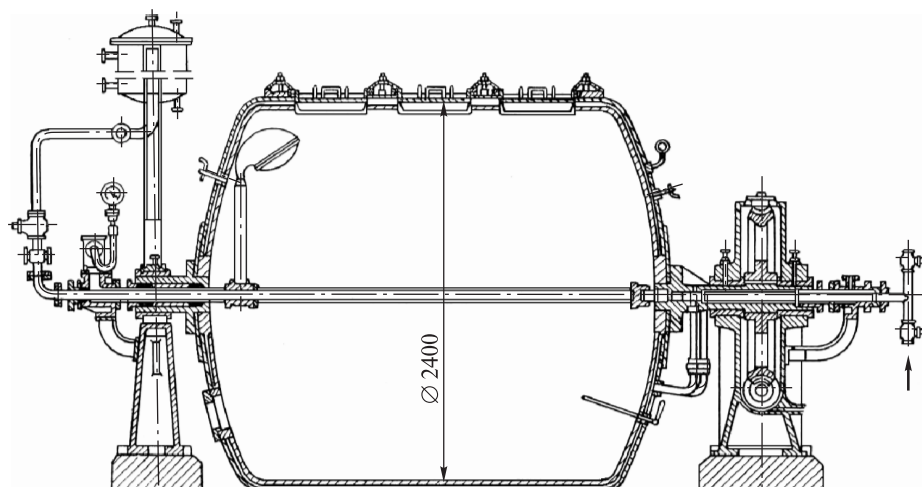


Рис. 5. Ксантибарбан
Fig. 5. Xanthusdrum

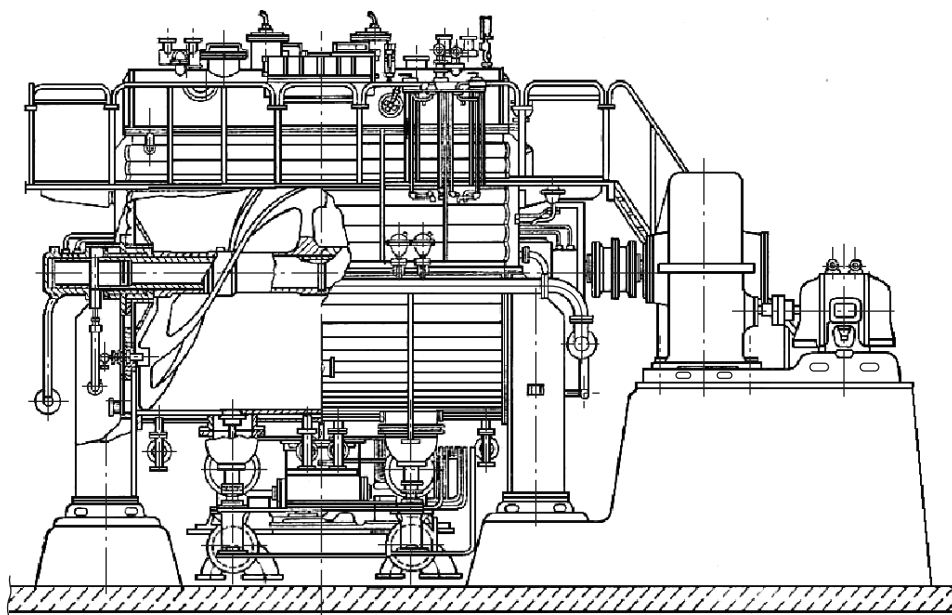


Рис. 6. Аппарат ВА-2
Fig. 6. The VA-2 apparatus

частичным растворением в щелочи в течение 7...10 мин и подачей получившейся пасты в **центрифугу-растиратель**. Из центрифуги-растирателя масса поступала в горизонтальный бак с мешалками для ее окончательного растворения при скорости вращения 40...50 об./мин, с образованиями вискозы в течение 2...3 ч, а впоследствии время сократили до 1...2 ч [12, 21].

В середине 1950-х годов группой инженеров под руководством М.Е. Могилевского было разработано и впоследствии внедрено устройство ВА-2, в котором осуществлялись непрерывная мерсеризация, предсозревание, ксантогенирование целлюлозы и растворение ксантогената с получением вискозы (рис. 6) [21].

В этом устройстве интенсификация процесса осуществлялась повышением температуры до 50...60 °С и применением раствора гидроксида натрия с концентрацией 25...28 % и последующим предсозреванием в течение 1...1,5 ч за счет введения в раствор щелочи небольшого количества пероксида водорода и солей кобальта. По окончании предсозревания, алкалицеллюлоза охлаждалась до 20...25 °С в течение 2...2,5 ч циркулирующей в охлаждающей рубашке аппарата раствора соли с температурой 8 °С и ксантогенировалась в течение 1 ч с последующим растворением ксантогената в течение 40 мин и превращением его в вискозу [12].

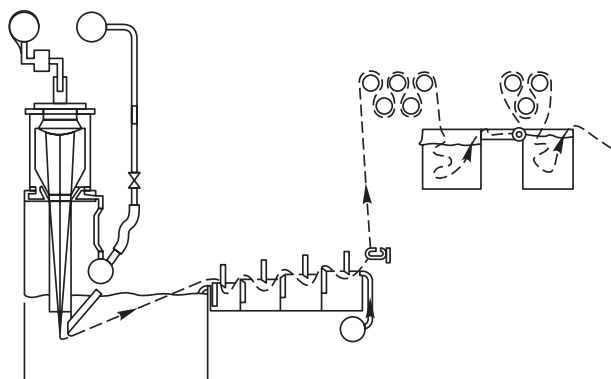


Рис. 7. Схема прядения вискозного штапельного волокна
Fig. 7. Viscose staple fiber spinning scheme

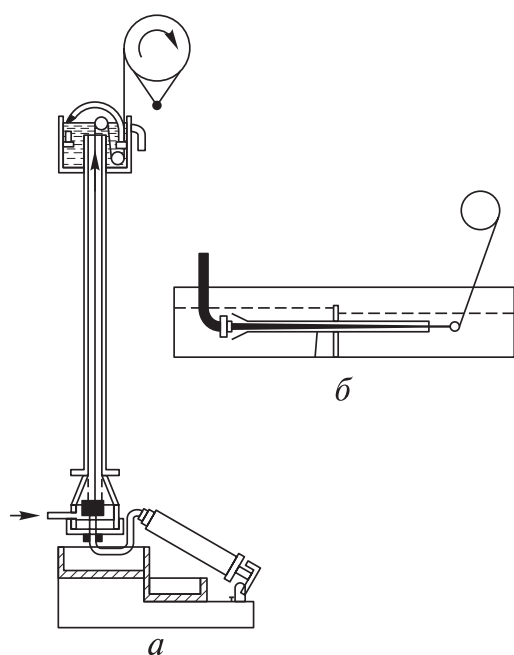


Рис. 8. Схема формирования кордной нити в трубке (а) и пластификационной ванне (б)

Fig. 8. The cord thread forming in a tube (a) and a stretch bath (b)

В 1970-е годы в СССР были разработаны и другие способы непрерывного ксантогенирования, доведенные до опытно-промышленного применения [21].

От момента получения вискозы до ее поступления в прядильную машину проходило обычно 18...30 ч, в течение которых она подвергалась нескольким фильтрациям на фильтр-прессах под давлением 0,15...0,2 МПа при температуре 40...45 °С и деаэрации при температуре 50...60 °С с разряжением до 600 мм рт. ст. В течение этого времени происходило «созревание» вискозы с понижением степени этерификации до $\gamma = 10...12$ и, как следствие, снижение устойчивости к действию коагулирующих растворов при прядении [21].

Прядение вискозного волокна осуществлялось двух- или однованнным способом.

На ранних этапах развития производства шелкового вискозного волокна применялся только двухваннный способ, по которому вискозный раствор пропусклся через никелевые фильтры в первую ванну, содержащую растворы гидросульфита или гидрокарбоната натрия для нейтрализации гидроксида натрия, в котором был растворен ксантогенат целлюлозы, осаждающийся при этом в виде волокна, которое поступало в дальнейшем во вторую ванну с разбавленной серной кислотой, гидролизующей ксантогенат целлюлозы в волокне до регенерированной гидратцеллюлозы с выделением сероуглерода и гидросульфата натрия.

Начиная с середины 1930-х годов на основе двухваннного способа прядения были разработаны несколько новых вариантов. Так, в 1937 г. группой ученых, возглавляемых З.А. Роговиным, был предложен метод **бескислотного прядения**, при котором в первой ванне использовали не кислые соли, а средний сульфат аммония с концентрацией 20...36 %, превращающий гидроксид натрия в гидроксид аммония, в котором ксантогенат целлюлозы нерастворим, а во второй ванне использовалась 3–4%-я серная кислота.

В 1952 г. В.А. Каргин и группа сотрудников ВНИИИВ предложили **щелочной метод**, по которому во второй ванне гидролиз ксантогената происходит в щелочной среде в растворе гидроксида и сульфида натрия при температуре 100 °С. При этом образующийся токсичный сероуглерод и сероводород связываются в тиокарбонат и сульфит натрия и не выделяются в свободном виде, как это происходит в классическом случае.

Еще один вариант двухваннного способа прядения «зрелых» концентрированных (до 12 %) растворов низкоэтерифицированных ксантогенатов целлюлозы ($\gamma = 10...12$) для получения, но уже не вискозного шелка «**рейона**», а штапельного волокна «**целлюлозной шерсти**» с большим вытяжением до 20 000 % (вместо 20...40 %) был заимствован из медно-аммиачной технологии получения волокна с вытягиванием в воронке, являющейся первой ванной сульфата аммония и второй — с раствором серной кислоты со скоростью прядения 30...40 м/мин при температуре 20 °С (рис. 7) [12].

Параллельно с двухваннным способом и однованнный способ к настоящему времени стал почти монопольным. По этому способу осаждение ксантогената целлюлозы и его разрушение с выделением регенерированной гидратцеллюлозы происходит в одной ванне с раствором, содержащим 11 % H_2SO_4 , 24 % Na_2SO_4 , 5 % $MgSO_4$ и 1,5...2 % $ZnSO_4$ при температуре 25...50 °С и использовании этерифицированных ксантогенатов целлюлозы ($\gamma = 25$) с применением фильтров из

золото-платинового сплава или тантала, иридия и палладия [12, 21, 22].

Для получения высокопрочного кордного волокна по однованному способу используют его формирование в трубках с движущимся осадительным раствором или в пластификационных ваннах с принудительной вытяжкой волокна от 60 до 150 % при температуре 80...90 °С в растворе, содержащем 0,5...0,6 % H_2SO_4 и 1...5 % сульфатов (рис. 8) [12, 21].

Скорость прядения по однованному способу составляет на бобинных машинах 65...90 м/мин, центрифугальных — 60...100 м/мин, на машинах непрерывного процесса, на которых после прядения волокна осуществляется формирование нити, его промывка, отделка и сушка, — 90...120 м/мин [21].

Применение современных отечественных машин непрерывного процесса ПН-100-ИЗ позволяет увеличить скорость прядения до 150...200 м/мин [21]. Время намотки волокна на бобину составляет примерно 10 ч, а его длина на ней примерно 50 000 м при производительности до 30 т/сут. [12].

В настоящее время для придания специфических свойств вискозные волокна модифицируются на разных стадиях технологического процесса в целях дальнейшего использования в различных технологиях их переработки. Модифицирование может осуществляться поверхностной этерификацией, химической сшивкой или синтезом привитых сополимеров.

Поверхностная этерификация (ацетилирование) осуществляется достаточно редко, и промышленное ее использование незначительно.

Химическая сшивка используется для снижения набухаемости волокон и придания несминаемости тканям из них. В качестве сшивающих нитей используют формальдегид, диэпоксисоединения и *N*-метилольные производные карбамида и меламина.

Наибольшее применение получили методы прививки синтетических полимеров к волокнам регенерированной целлюлозы. Так, прививка 35...40 % полиакрилонитрила (волокно «метилон») придает ему высокую устойчивость к развитию микроорганизмов, светостойкость и устойчивость к истиранию. Для повышения кислотостойкости (до 6...8 ч действия 72 % H_2SO_4) прививают полистирол или полибутадиев, для увеличения маслостойкости — фторсодержащие полимеры, а для придания огнестойкости используют фосфорсодержащие реагенты. Модифицированные волокна используют при производстве ковров, получении тканей для спецодежды, обивки мебели для самолетов и кораблей, театральных декораций и т. д.

Для создания ионообменных волокон используют прививку полиакриловой кислоты (катио-

ниты) или полиметилвинилпиридина (анионит) для последующего их использования при улавливании из промышленных стоков ионов золота, платины, ртути и очистки сахарных сиропов, патоки и т. д.

При прививке кальциевых солей акриловых кислот получают волокна для кровоостанавливающих материалов. Прививка полимеров, содержащих ионы серебра, дает материал для бактерицидного белья и фильтров для стерилизации воздуха, а прививка анальгетиков — препараты для пролонгированной анестезии [12].

Кроме гидратцеллюлозного волокна из ксантогенатов целлюлозы получают вискозную пленку — **целлофан**. Начало промышленного производства целлофана относится к 1913 г., когда оно было организовано во Франции на предприятии фирмы «ПоинтЦеллофанКомпани» с использованием щелевой формовочной машины, запатентованной Ж. Бранденбергером в Германии в 1910 г. [12, 22, 23].

В настоящее время эта пленка используется как упаковочный материал для пищевых продуктов и в виде оболочек для колбасных изделий, а также в декоративных целях. В 1930-е годы предпринимались попытки заменить ею кино- и фотопленку на нитроцеллюлозной основе, но она не выдержала конкуренции с пленкой из ацетата целлюлозы [23].

Процесс получения вискозной пленки аналогичен получению вискозного волокна, при этом используют ксантогенаты со степенью замещения $\gamma < 25$, которая достигается увеличением времени созревания до 80...100 ч, что продиктовано ее большей толщиной (20...50 мкм) по сравнению с диаметром элементарного волокна 5...7 мкм. Формование пленки осуществляется по однованному способу на пленочных машинах.

В начальный период производства на наших предприятиях пленку получали по **транспортивому способу (способ Вольфа)**: раствор ксантогената целлюлозы наносили на поверхность вращающегося барабана, нижняя часть которого погружена в осадительную ванну с 15%-м раствором H_2SO_4 и температурой 40...45 °С. Впоследствии стали применять **целлофановый** способ с использованием пленочных машин Бранденбергера, заключающийся в продавливании раствора ксантогената через щелевидную чугунную фильеру с отполированными пластинами из легированного хромоникелевого сплава, зазор между которыми регулируется с точностью до 0,01 мм (рис. 9.) [22].

Сформованная пленка попадает в расположенный в три секции «барки» осадительной ванны, содержащие растворы серной кислоты и сульфата натрия с уменьшающимися концентрациями от

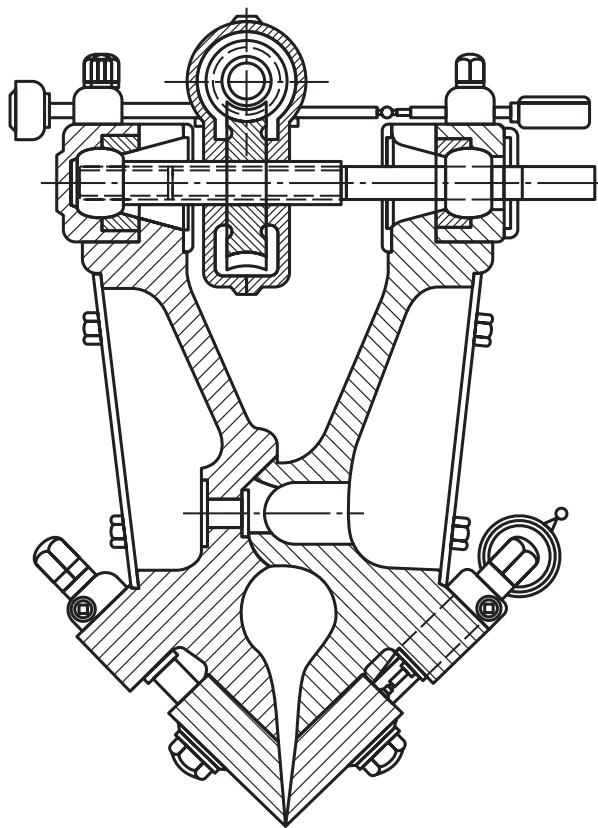


Рис. 9. Филъера для формирования вискозной пленки
Fig. 9. Nozzle for forming viscose film

13 до 2,5 % и от 20 до 4 % соответственно при температуре 40...45 °С.

Сформованная на пленочной машине целлюфановая пленка на ней же подвергается отделке, аналогично отделке на машине непрерывного процесса получения вискозного волокна, заключающейся в десульфурации в ванне с 0,2...0,25%-м раствором NaOH при температуре 80...90 °С и отбелке 0,25...0,35%-м раствором гипохлорита натрия, промывке, кислотке, окраске, пластификации 7%-м раствором глицерина при температуре 25...30 °С и сушке на 66 сушильных цилиндрах с постепенным понижением температуры от 75 до 20 °С и соответствующим понижением абсолютной влажности от 300...350 % до 7...8 %.

Высушенная пленка толщиной от 0,02 до 0,06 мм и массой от 30 до 100 г/м² сматывается в рулоны шириной 1250 мм и длиной намотной пленки до 1000 м [12].

Из ксантогенатов целлюлозы получают **искусственный конский волос**, используемый для набивки мягкой мебели, нетканые материалы, вискозную вату, пористые материалы такие как **искусственная замша и вискозная губка** (с 20-кратным удержанием воды) (глауберова соль используется в качестве порообразователя), и даже пластмассу **«вискоид»** [22].

Получение ацетатов и других эфиров целлюлозы

Следующими сложными эфирами целлюлозы стали ее ацетаты, впервые полученные в 1865 г. английским химиком П. Шютценбергером в результате обработки целлюлозы уксусным ангидридом в запаянных трубках при температуре 18 °С [23, 24]. Позднее А. Франшимон и Ш. Жерар в 1879 г. в реакции ацетилирования гидроцеллюлозы применили катализаторы — серную кислоту и хлорид цинка. В 1884 г. англичане Ч. Кросс и Э. Бивен в целях изготовления искусственного шелка в промышленном масштабе получили ацетат целлюлозы из гидратцеллюлозы регенерированной из ксантогената [4]. В 1899 г. И. Ледеру удалось ацетилированием гидроцеллюлозы получить технически приемлемые продукты для изготовления пленок, однако они не отличались достаточной прочностью. Полностью ацетилированная целлюлоза — триацетат — гомогенным способом был получен в 1901 г. А. Эйхенгрюном и Т. Беккером, впоследствии названный **первичным ацетатом**, а гетерогенным способом ацетилированием целлюлозы в среде бензола, он был получен Ледером в 1904 г. Также в 1904 г. американцем Э. Майлсом в Бостоне была подана заявка на патент получения ацетонорастворимого ацетата целлюлозы, но процесс не был подробно описан. А в 1905 г. А. Эйхенгрюном был взят патент на получение из первичного ацетата путем его частичного омыления хорошо растворимого в ацетоне **«вторичного ацетата»**, который положил основу его промышленного использования, поскольку для первичного ацетата еще не были найдены подходящие растворители.

В 1906 г. были проведены первые опыты по получению ацетатного лака — **«целлитлака»**. В 1907 г. А. Эйхенгрюн и Т. Беккер получили в промышленном масштабе ацетатный шелк **сухим способом (мокрый способ** был запатентован в Германии еще в 1901 г. Е. Вагнером и Э. Беваном. С 1908 г. заводы Байера начали регулярно выпускать ацетилцеллюлозы под названием **«целлит»**. С 1913 г. немецкая целлулоидная фабрика начала производство пластмассы **«целлон»**, а в Париже «Общество производства пластических материалов» начало выпуск **«зигоида»** на основе ацетилцеллюлозы.

Впоследствии во Франции появились ацетилцеллюлозные пластмассы **«Родонит»**, **«Спойдит»**, **«Целлостит»**, **«Целлонит»**, в США — **«Лумарит»**, а в Швейцарии **«Целлонит»** и т. д.

Негорючую киноленту начали производить фирмы **«ПАТЭ»** во Франции и **«Истемен — Кодак»** в США.

Первая мировая война дала толчок развитию целлюлозы и ацетилцеллюлозных авиалаков.

В 1920-е годы важнейшей областью применения ацетатов целлюлозы становится производство **ацетатного шелка**.

Процесс промышленного получения ацетатов целлюлозы заключался в приготовлении ацетилирующей смеси, ацетилировании целлюлозы с получением первичного ацетата, его частичное омыление до вторичного ацетата, осаждение вторичного ацетата, его промывка, сушка и измельчение.

Ацетилирующая смесь готовилась в вертикальных смесителях из алюминия или бронзы объемом 1000...2000 л, снабженных мешалками, змеевиками или рубашками для охлаждения смеси из равных объемов уксусного ангидрида и концентрированной уксусной кислоты с добавлением в качестве катализатора 10 % серной кислоты.

Ацетилирование проводилось в специальных аппаратах — **ацетиляторах**, представляющих собой мешалку и измельчающее устройство, изготовленное из бронзы, снабженное горизонтально распложенными мешалками с измельчающей зубчатой поверхностью, сопряженной с такой же зубчатой поверхностью на корпусе аппарата. При прямом движении мешалок происходило измельчение, при обратном — перемешивание. При объеме аппарата в 1000 л в него загружалось 100 кг целлюлозы и 800 л ацетилирующей смеси. Ацетиляторы были снабжены рубашками для нагрева/охлаждения и устройством опрокидывания для выгрузки в баки для омыления. Ацетилирование протекало в течение 5...7 ч при температуре 35...37 °С.

Частичное омыление первичного ацетата — **созревание** — проводили в алюминиевых или бронзовых баках емкостью 1000 л, установленных на тележках. Загрузка массы в них осуществлялась опрокидыванием в них ацетилятора и добавлением 50 л воды и 8...8,5 кг серной кислоты с последующей выдержкой при температуре 20...25 °С в течение 32...48 ч.

Осаждение вторичного ацетата проводилось в осадительных аппаратах из железа емкостью 3000 л с загрузочным люком для опрокидывания омылительных баков с добавлением 2000 л воды и перемешиванием с помощью двухскоростных мешалок.

Промывка охлажденной ацетилцеллюлозы, отжатой на центрифугах до 40...50 % влажности осуществлялась 2–3-кратной обработкой сначала горячей — 40...45 °С, а затем холодной водой по принципу противотока в чанах с 400-кратным объемом воды, с добавлением соды и последующим отжимом на центрифугах.

Сушка ацетилцеллюлозы в слое толщиной ~20 мм проводилась при температуре 80...100 °С

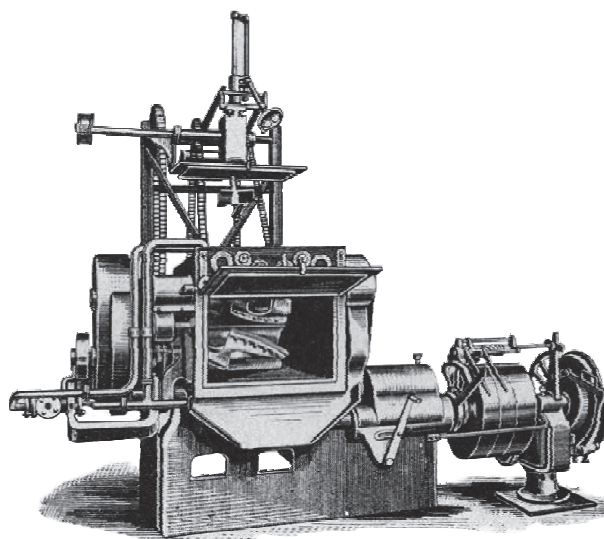


Рис. 10. Аппарат «КомбиноАцетилцеллюлоза»
Fig. 10. The device «Kombinoacetylcellulose»

в камерных сушилках периодического действия или в ленточных сушилках непрерывного действия до влажности 5–6 %, после чего ацетилцеллюлоза измельчалась на мельницах ударного действия.

В 1930-е годы для интенсификации производства использовали аппараты комплексного действия «КомбиноАцетилцеллюлоза» объемом 5700 л, в которых постадийно проводились ацетилирование, омыление, осаждение и первая промывка ацетилцеллюлозы (рис. 10) [23].

Полученный вторичный ацетат целлюлозы с содержанием 53,5...56 % ацетильных групп ($\gamma = 240...260$) использовался для получения пластических масс, перерабатываемых целлулоидным методом (**ацелоид, целлулит, целластоид, целлулоид, новолит, ойоцетил, целлозит** и т. д.), для получения небьющихся стекол для автомобилей и дирижаблей, палубных покрытий, защитных очков и масок, триплекса, проволочного стекла — **целлогласа** и т. д. [25].

Из ацетатцеллюлозных пресс-порошков изготавливали прессованием и литьем под давлением различные материалы (**ацетолоид, пластин, литеин, целластин** и т. д.), а также детали телефонной и радиопромышленности и даже небьющиеся грамофонные пластины взамен «шеллачных» [25].

Лаки на основе ацетилцеллюлозы в виде растворов в ацетоне, метилацетате и диоксане использовали для обработки тканей, несущих поверхностей аэропланов и дирижаблей, для изоляции проводов в электродвигателях, покрытия бумажной разовой посуды, обоев, изготовления клеенки взамен высыхающих масел, аппретирования тканей вместо крахмала и даже при консервировании яиц.

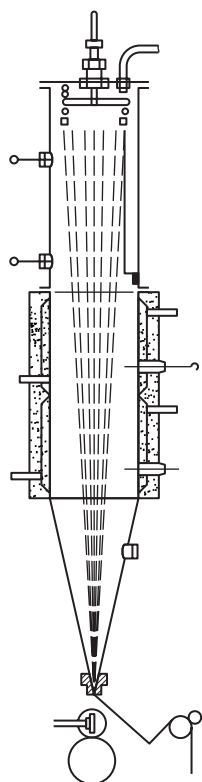


Рис. 11. Аппарат для сухого прядения ацетатного шелка

Fig. 11. Acetate silk dry spinning device

Первые пленки пытались получить из раствора первичного ацетата целлюлозы ($\gamma = 300$) в хлороформе, но начиная с 1908 г. стали использовать для этих целей ацетоновые растворы на цилиндрических и ленточных машинах для производства тонких упаковочных пленок.

Затруднения в нанесении фотоэмульсии несколько затормозили производство кино- и фотопленки из ацетатов целлюлозы, и только разработка технологии нанесения промежуточного слоя, обеспечивающего прилипание светочувствительного слоя, позволило расширить их производство в 1930-е и, особенно, в 1940-е годы. Это позволило в начале 1950-х годов полностью отказаться от горючих нитропленок [25].

Наибольшее применение вторичные ацетаты нашли в получении **ацетатного шелка**. Первые образцы ацетатного шелка из первичного ацетата методом **мокрого прядения** в водных осадительных ваннах из уксусного кислого или хлороформного растворов были получены на опытной установке фирмы «Фюрст-Хенкель» еще в 1898 г. по технологии Вагнера, впоследствии запатентованной в 1901 г. в Германии.

Основной патент на получение ацетатного шелка методом **сухого прядения** из ацетоновых растворов вторичного ацетата был получен в 1906 г. А. Эйхенгрюном, и уже в 1907 г. он совместно с Т. Беккером изготовил первую партию ацетатного шелка на фабрике в г. Юлих (Германия).

Однако масштабное производство ацетатного шелка по этому методу началось только после

Первой мировой войны на фабриках фирмы «Бритиш целлонез» в Англии, на которых во время войны изготовлялось большое количество ацетатцеллюлозных лаков для аэропланов. К тому времени была решена проблема крашения этого материала и регенерации растворителей, используемых в его производстве.

Сухое прядение осуществлялось на прядильных машинах, снабженных вертикальными металлическими шахтами высотой 3...3,5 м, нижняя часть которых снабжалась водяной рубашкой для подогрева воздуха, поступающего снизу, а сверху через фильеру подавался ацетоновый раствор вторичного ацетата, который формовался в волокна при испарении растворителя и в виде нитей шелка наматывался на бобины со скоростью до 200 м/мин (в отличие от 30...40 м/мин при мокром прядении) (рис. 11) [12].

В результате широкого распространения этой технологии уже к концу 1920-х годов ацетатный шелк из первичного ацетата, полученный по мокрому способу, выпускался во многих странах под фирменными названиями: «Шелк Целанез» в Англии и Канаде, «Шелк Зетиллоз» во Франции, «Шелк Ацета» в Германии и «Шелк Листрон» в США постепенно вытесняя с рынка нитрошелк [25, 26].

В 1930-е годы в СССР обширные исследования проводили З.А. Роговин с сотрудниками во ВНИИВ, где была организована опытная станция, положившая в стране начало разработкам в области получения и применения ацетатов целлюлозы.

В 1940–1950-е годы второе рождение получила технология производства триацетата после организации промышленного выпуска метилхлорида в качестве растворителя взамен уксусной кислоты по гомогенному способу. Объемы горизонтальных ацетиляторов, для его получения снабженных рамными мешалками и рубашками для циркуляции охлаждающего рассола с температурой 5...10 °С, возрастали до 30 000 л, а скорости прядения — до 350 м/мин (рис. 12) [12, 21, 256].

Промышленно был освоен и гетерогенный способ получения ацетатов целлюлозы в среде бензола, толуола или четыреххлористого углерода с использованием хлорной кислоты в качестве катализатора. Процессы осуществлялись с применением ацетиляторов в виде горизонтальной центрифуги с перфорированным барабаном объемом 5000...7000 л и скоростью вращения в разных режимах от 12...14 об./мин до 400 об./мин, укрепленном над полом вала с перфорациями, через которые подавались внутрь барабана с целлюлозой активизирующие, ацетилирующие и промывающие жидкости (рис. 13) [5].

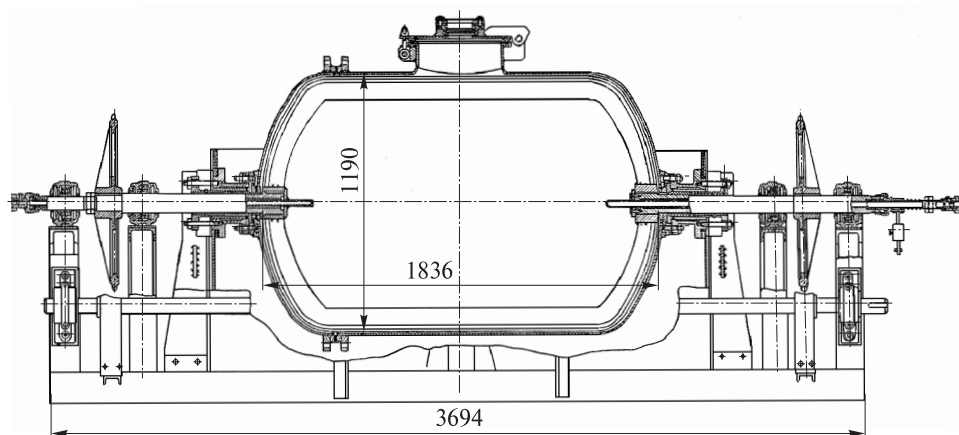


Рис. 12. Ацетилятор для гомогенного ацетилирования
Fig. 12. Acetylator for homogeneous acetylation

В середине 1950-х годов в некоторых странах, включая СССР, были созданы заводы по производству волокна из триацетата целлюлозы. В частности, в 1952 г. в нашей стране начался масштабный выпуск триацетатных кино-, фото- и магнитных пленок и полностью прекратилось производство горючих пленок из нитратов целлюлозы. СССР вышел на второе место после США по их производству [27].

В 1960-е и 1970-е годы в СССР, Японии и США началось внедрение непрерывной схемы производства ацетатов целлюлозы по гомогенному способу с введением операции активации уксусной кислотой и стабилизации добавлением 1...1,5 % концентрированной серной кислоты в готовый ацетат целлюлозы для разрушения сернокислотных эфиров (рис. 14) [27].

При этом вводилось использование аппаратов шнекового и полочного типов для осуществления стадий технологического процесса (рис. 15) [27].

В 1970-е годы была разработана схема получения ацетатов целлюлозы гетерогенным способом с орошением целлюлозного слоя ацетилирующей смесью в стационарном режиме или на движущемся сетчатом конвейере, которые были внедрены в 1980-е годы, а также способы парофазного ацетилирования для получения высокопрочных нитей — **тохалон** (Япония) [27].

Бурное развитие химии целлюлозы как природного полимера и основы для синтеза полимерных материалов в начале XX в. обусловило создание серии продуктов на основе не только сложных, но и простых эфиров целлюлозы. [28, 29]. В Англии в 1912 г. Л. Лилиенфельдом впервые был получен этиловый эфир целлюлозы в результате обработки щелочной целлюлозы хлористым этилом. Широкомасштабное производство **этилцеллюлозы** началось в 1930-е годы. Применение этого эфира в военной технике

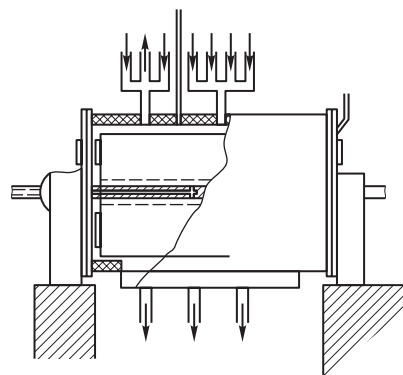


Рис. 13. Ацетилятор для гетерогенного ацетилирования
Fig. 13. Acetylator for heterogeneous acetylation

связано с хорошей устойчивостью и совместимостью с нитроглицерином, нитроцеллюлозой и «черным» порохом для изготовления взрывателей снарядов. В гражданских технологиях этилцеллюлоза перерабатывается в изделия под давлением с вакуум-формованием и экструзией. Из него изготавливают фурнитуру автомобилей, хоккейные доспехи, корпуса телефонных аппаратов, детали текстильных машин и т. д. Лаки на основе этого эфира используются для консервации металлических деталей сложной формы, для покрытия бумаги и кожи, аппретирования тканей, для растворения красителей при глубокой печати. Пленки из этилцеллюлозы применяются в качестве упаковочного материала в пищевой и фармацевтической промышленности [5].

Следующий эфир — **метилцеллюлоза** — был получен в Англии в 1914 г. Промышленное производство в этой стране было начато в 1939 г. путем обработки мерсеризованной целлюлозы хлористым метилом. В СССР этот эфир начали выпускать в 1970 г. При показателе $\gamma = 150...200$ этот полимер является водорастворимым, что и определяет его применение в качестве загустителя,

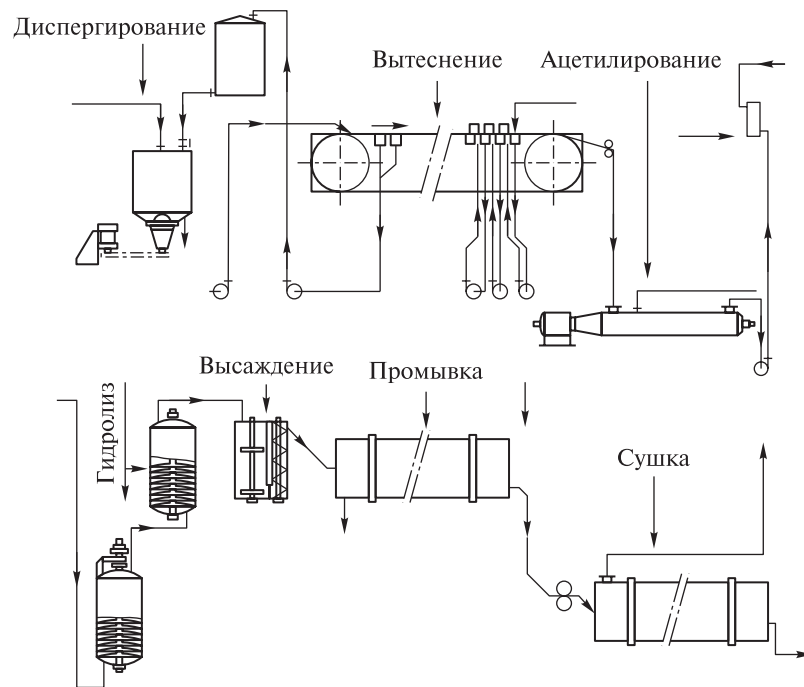


Рис. 14. Схема производства ацетат целлюлозы по непрерывному гомогенному способу

Fig. 14. The production scheme of cellulose acetate by a continuous homogeneous method

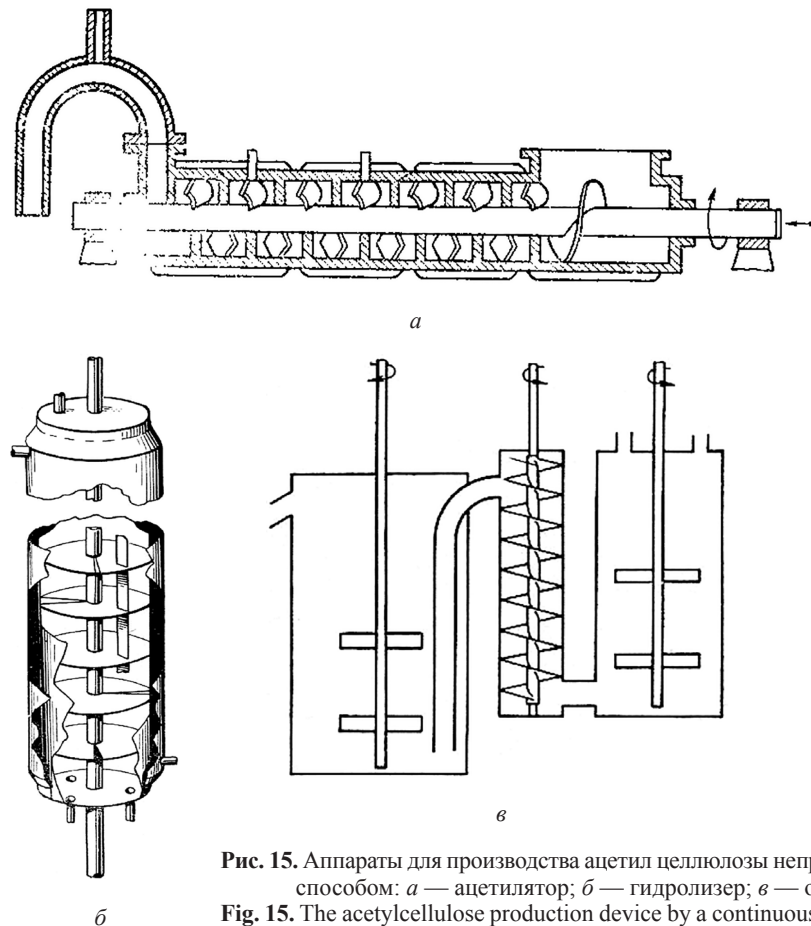


Рис. 15. Аппараты для производства ацетил целлюлозы непрерывным гомогенным способом: а — ацетилятор; б — гидролизер; в — осадитель

Fig. 15. The acetylcellulose production device by a continuous homogeneous method: а — acetylator; б — hydrolyser; в — precipitator

эмульгатора и стабилизатора при обработке тканей, производстве мелованной бумаги в процессах эмульсионной полимеризации, фармацевтике и косметологии [5].

В 1918 г. Е. Янсен получил **карбоксиметилцеллюлозу** путем обработки целлюлозы монохлоруксусной кислотой в спиртовом растворе гидроксида натрия. В СССР технология получения натриевой соли была разработана в 1959 г. группой ученых под руководством К.Ф. Жигача. Она заключалась в обработке щелочной целлюлозы хлорацетатом натрия в твердой фазе. Применение водорастворимой Na-КМЦ чрезвычайно обширно: в производстве моющих средств, при обработке тканей, в качестве загустителя для печатных красок, для стабилизации бурильных суспензий при обогащении руд, в керамическом и целлюлозно-бумажном производствах, фармацевтической промышленности и в производстве кино- и фотоматериалов [5].

Первый патент на получение **оксиэтилцеллюлозы** был получен в Германии Б. Хубертом в 1920 г., однако полупромышленный процесс ее получения обработкой щелочной целлюлозы оксидом этилена был осуществлен в 1923 г. в Англии, а промышленное производство началось с 1930-х г. и в Англии, и США. Оксиэтилцеллюлоза используется как загуститель при производстве красок фотоэмульсий и защитных коллоидов [5].

В 1938 г. в Германии был взят первый патент на новый продукт — **цианоэтилцеллюлозу (ЦЭЦ)**, получаемую действием акрилонитрила на щелочную целлюлозу. Это производное целлюлозы даже при низких степенях замещения обладает высокой биостойкостью. Поэтому уже в 1940 г. С. Макгрегор в Англии, а также А. Хойт и Л. Стеллинг (США) детально изучили условия синтеза и спроектировали оборудование, на котором в 1953 г. была выпущена первая партия этого продукта. Применение ЦЭЦ связано с ее свойствами, используемыми при производстве электрооборудования, работающего в тропическом климате, зимостойких тканей и специальных гнилоустойких покрытий [5].

Позднее, в 1960–1980-е годы, в разных странах были получены многочисленные смешанные сложные и простые эфиры с комплексом ценных свойств для применения в различных технологиях и областях техники.

В 1990-е годы в Японии был получен модификатор целлюлозы — *N*-оксид-*N*-метилморфолин, переводящий ее в термопластичное состояние. В настоящее время это позволяет использовать целлюлозу для формирования гидратцеллюлозного и углеродных волокон, а также высокотемпературных изделий из **стеклоуглерода** (табл. 1, 2) [21, 22].

Данные табл. 2 наглядно характеризуют динамику изменений удельного веса различных искусственных волокон на основе целлюлозы до момента начала массового производства волокон из синтетических полимеров [4, 12, 16].

Производство волокон из регенерированной целлюлозы и ее производных занимает главенствующее место в химической переработке технических целлюлоз, составляя около 90 % производства всех материалов, полученных из них.

Т а б л и ц а 1

Мировое производство натуральных и искусственных волокон в период 1896–1970 гг., тыс. т

World production of natural and artificial fibers in 1896–1970, thousands of tons

Год	Шелк	Шерсть	Хлопок	Искусственное волокно
1896	17,0	–	–	0,6
1904	21,0	–	–	3,3
1916	29,7	–	–	13,5
1920	29,3	1114	4478	20,0
1925	47,6	1543	6048	80,0
1930	59,6	1678	5630	207,0
1935	–	1652	4500	441,0
1940	–	–	–	1116,0
1950	19,0	1055	5816	1557,5
1960	30,0	1444	10212	2600,0
1970	40,0	1510	12828	4150,0

Т а б л и ц а 2

Удельный вес производства искусственных волокон на основе целлюлозы за период 1896–1950 гг., %

The specific weight of the production of artificial fibers based on cellulose in 1896–1950, %

Вид искусственного волокна	1896	1906	1913	1928	1932	1935	1940	1950
Вискозный шелк	–	7	60	82,8	88,1	87,6	89,4	81,1
Ацетатный шелк	–	–	–	8,4	7,5	8,75	7,9	16,7
Медно-аммиачный шелк	–	40	13	4,9	3,5	3,6	2,5	2,0
Нитрошелк	100	53	27	3,9	0,9	0,05	–	–

На долю лаков, пластических масс, порохов и т. п. приходится не более 10 % мирового производства эфиров целлюлозы [22]. Однако использование нитроцеллюлозы в военных целях и в качестве пленкообразователя при производстве различных лакокрасочных материалов, ацетатцеллюлозы как основы для производства негорючей кино-, фото- и магнитной пленок, вискозы для производства биоразлагаемых упаковочных материалов свидетельствует о важности и перспективности этих традиционных методов химической переработки целлюлозы, в том числе и о получении ее новых производных с уникальными свойствами и областями применения.

Двухсотлетний путь, пройденный с момента открытия целлюлозы в начале XIX в. технологиями ее химической переработки в качестве единственного полимерного сырья для получения многих материалов вплоть до середины XX в. позволяет прогнозировать широкомасштабное использование этого возобновляемого экологически чистого биополимера в химических технологиях будущего.

Выводы

Анализ исторического развития процессов химической переработки технических древесных целлюлоз позволяет сделать следующие выводы.

1. С начала XIX в. и до середины XX в. хлопковая целлюлоза являлась монопольным крупномасштабным полимерным сырьем для химической переработки.

2. Облагороженные древесные целлюлозы являются альтернативой хлопковой целлюлозе как химического сырья.

3. Аддитивные соединения целлюлозы, как сырье для получения растительного пергамента, фибры и медно-аммиачного волокна постепенно утрачивают свое технологическое значение.

4. Нитраты целлюлозы являются важным сырьем в некоторых военных технологиях и лакокрасочной промышленности.

5. Ксантогенаты целлюлозы, наряду с ацетатами, являются незаменимым сырьем для получения экологичных биоразлагаемых волокон, тканей и пленок.

6. Химическое модифицирование гидратцеллюлозных волокон позволяет придавать им водостойкость, несминаемость, светостойкость, кислото- и маслостойкость, бактерицидные, ионообменные и другие ценные свойства.

7. Простые эфиры целлюлозы являются значимым сырьем для получения пластмасс, водорастворимых полимерных композиций, биостойких материалов и других перспективных продуктов.


Список литературы

- [1] 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
- [2] Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Миронов Д.А. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть I // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2022. Т. 26. № 1. С. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113
- [3] 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.
- [4] Разумеев А.А. Справочник по производству искусственного волокна / под ред. А.И. Меоса. М.: ОНТИ, 1937. 516 с.
- [5] Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под ред. Н.И. Кленковой. Л.: Химия. 1974. 206 с.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Корнев П.П., Максимов А.А., Баранова А.Е., Осовская И.И. Получение целлюлозы из растительного сырья // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: матер. VII Всероссийской научно-технической конференции. Санкт-Петербург, 2022. С. 198–199.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Минес К. Бензилцеллюлоза и другие простые и сложные эфиры целлюлозы. М.: Гослестехиздат, 1936. 117 с.
- [12] Роговин З.А. Химия и технология искусственных волокон. М.: Гизлегпром, 1952. 676 с.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Словарь целлюлозно-бумажного производства / Е.М. Беркман, С.М. Вишневский, Л.О. Иоффе / под ред. Н.В. Рюхина. М.: Лесная пром-сть, 1969. 299 с.
- [16] Васильев Д.Н. Производство фибры. М.–Л.: Гослесбуиздат, 1959. 170 с.
- [17] Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1971. 232 с.
- [18] 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.

- [19] Закошиков А.П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. 372 с.
- [20] Киттель Г. Целлюлозные лаки / под ред. Е.Ф. Беленького. Л.: Госхимиздат, 1957. 327 с.
- [21] Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. В 2 т. М.: Химия, 1974. Т. 1. 518 с.
- [22] Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. В 2 т. М.; Л.: Химия 1966. Т. 2. 1124 с.
- [23] Ушаков С.Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Л.: Госхимиздат, 1941. 502 с.
- [24] Пен Р.З. Технология целлюлозы. Красноярск: Изд-во СИБГТУ, 2006. Т. 1. 343 с.; Т. 2. 349 с.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Косточко А.В., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я. Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы // Пластические массы, 2019. № 9-10. С. 41–44.
- [29] Крюгер Д. Ацетилцеллюлоза и другие органические эфиры целлюлозы / под ред. З.А. Роговина. М.: Изд-во ГОНТИ, 1938. 448 с.

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

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

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

Петухов Владимир Алексеевич — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)

Поступила в редакцию 27.12.2022.

Одобрено после рецензирования 11.04.2023.

Принята к публикации 20.10.2023.

WOOD AS CHEMICAL RAW MATERIAL. HISTORY AND MODERNITY

V. WOOD PULP AS NATURAL POLYMER RAW MATERIAL. PART II

G.N. Kononov, A.N. Verevkin✉, Yu.V. Serdyukova, V.A. Petukhov

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

verevkin@mgul.ac.ru

The development history of the chemical processing of treated industrial wood pulps in order to obtain addition compounds, esters and simple ethers on their basis is considered. The historical transformation of the technology to obtain vegetable parchment, fibre, copper-ammonia fibre, synthesis of nitrates, xanthogenates and cellulose acetates, as well as methods of processing these derivatives into desired products and materials are described in detail. A historical description of how it was prepared and future prospects to apply cellulose ethers and hydrated cellulose fibres modification is given. The present article is the fifth in the cycle «Wood as a chemical raw material. History and Modernity»; the previous parts were published in the journal Forestry Bulletin (2020, vol. 24 no. 1, no. 5; 2021, vol. 25 no. 3; 2022, vol. 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., Petukhov V.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. V. Drevesnaya tsellyuloza kak prirodnoe polimernoe syr'e. Chast' II* [Wood as chemical raw material. History and modernity. V. Wood pulp as natural polymer raw material. Part II]. Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin, 2023, vol. 27, no. 6, pp. 98–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-6-98-113


References

- [1] 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
- [2] Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V., Mironov D.A. *Drevesina kak khimicheskoe syr'e. Istoriya i sovremennost'. IV. Delignifikatsiya drevesiny kak put' polucheniya tsellyulozy. Chast' I* [Wood as chemical raw material. History and modernity. IV. Wood delignification to produce cellulose. Part I]. Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin, 2022, vol. 26, no. 1, pp. 97–113. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-1-97-113
- [3] 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.
- [4] Razumeev A.A. *Spravochnik po proizvodstvu iskusstvennogo volokna* [Handbook on the artificial fiber production]. Ed. A.I. Meos. Moscow: ONTI, 1937, 516 p.
- [5] Bytenskiy V.Ya., Kuznetsova E.P. *Proizvodstvo efirov tsellyulozy* [Production of cellulose esters]. Ed. N.I. Klenkova. Leningrad: Chemistry: Leningrad Branch, 1974, 206 p.
- [6] Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.V., Vorob'ev S.A., Kuznetsov B.N. *Novyy metod polucheniya mikrofibrillovannoy 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.
- [7] 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.
- [8] 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-tehnicheskoy konferentsii* [Forests of Russia: politics, industry, science, education. materials of the VII All-Russian Scientific and Technical Conference]. St. Petersburg, 2022, pp. 198–199.
- [9] 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.
- [10] Nikitina Z.K., Gordonova I.K. *Izuchenie tsellyulaznoy aktivnosti kollektsonnykh 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.
- [11] Mines K. *Benziltsellyuloza i drugie prostye i slozhnye efiry tsellyulozy* [Benzylcellulose and other simple and complex cellulose esters]. Moscow: Goslestehizdat, 1936, 117 p.
- [12] Rogovin Z.A. *Khimiya i tekhnologiya iskusstvennykh volokon* [Chemistry and technology of artificial fibers]. Moscow: Gilegprom, 1952, 676 p.
- [13] Gess K. *Khimiya tsellyulozy i ee sputnikov* [Pulp chemistry and its satellites]. Ed. P. Shorygina. Leningrad: Goskhimtekhnizdat, 1934, 620 p.
- [14] 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.
- [15] *Slovar' tsellyulazno-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.

- [16] Vasil'ev D.N. *Proizvodstvo fibry* [Production of fiber]. Moscow–Leningrad: Goslesbumizdat, 1959, 170 p.
- [17] Akim E.L., Perepechkin L.P. *Tsellyuloza dlya atsetilirovaniya i atsetaty tsellyulozy* [Cellulose for acetylation and cellulose acetates]. Moscow: Forest Industry, 1971, 232 p.
- [18] 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.
- [19] Zakoshchikov A.P. *Nitrotsellyuloza* [Nitrocellulose]. Moscow: Publishing house and printing house Oborongiz, 1950, 372 p.
- [20] Kittel' G. *Tsellyuloznye laki* [Cellulose varnishes]. Ed. E.F. Belenky. Leningrad: Goskhimizdat, 1957, 327 p.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Ushakov S.N. *Efiry tsellyulozy i plasticheskie massy na ikh osnove* [Cellulose esters and plastic masses based on them]. Leningrad: Goskhimizdat, 1941, 502 p.
- [24] Pen R.Z. *Tekhnologiya tsellyulozy* [Pulp Technology]. Krasnoyarsk: SIBGTU, 2006, v. 1, 343 p; v. 2, 349 p.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Khakimova F.Kh., Noskova O.A., Kotel'nikov S.A., Sinyayev K.A. *Poluchenie prirodnogo polimernogo materiala dlya ispol'zovaniya v energonasyschennykh 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.
- [28] 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.
- [29] Kryuger D. *Atsetiltsellyuloza i drugie organicheskie efiry tsellyulozy* [Acetylcellulose and other organic cellulose esters]. Ed. Z.A. Rogovin. Moscow: GONTI, 1938, 448 p.

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  — 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

Petukhov Vladimir Alekseevich — student of the BMSTU (Mytishchi branch)

Received 27.12.2022.

Approved after review 11.04.2023.

Accepted for publication 20.10.2023.

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