

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ И СОЛИ МЕТАЛЛОВ*

Э.А. РОДИОНОВА, Н.Н. ПАВЛОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

Несмотря на то, что применение и исследование биокатализа в химических производствах текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности насчитывает более полувека, до сих пор нет единого мнения, однозначно объясняющего действие ферментов на целлюлозные материалы и, в частности, на хлопчатобумажные ткани. Общеизвестным, однако, является тот факт, что в процессах отварки и отбеливания происходит ферментативная деструкция целлюлозы, которую по причине разнообразия видов разрушения упрощенно делят по месту деструкции материала на три типа: 1) деструкция макромолекул целлюлозы в аморфных областях целлюлозных волокон: так действуют эндогликоказы, применяемые для «биополировки» тканей; 2) деструкция хвостовых участков макромолекул целлюлозы в кристаллических областях целлюлозных волокон: так действуют целлюлозногидролазы, ферменты, осуществляющие полный гидролиз целлюлозы; 3) деструкция олигомерных и димерных осколков макромолекул целлюлозы с их гидролизом до глюкозы: это – глюкозидазы.

Вследствие этого пероксидное отбеливание целлюлозных материалов (ЦМ), осуществляемое в щелочных средах в присутствии ферментов, может приводить к ухудшению прочностных характеристик целлюлозных материалов. Однако биокатализаторы все шире начинают применять как при отварке и пероксидно-щелочной отбелке хлопчатобумажных тканей в текстильной промышленности [1] и [2], так и

в целлюлозно-бумажном производстве при обесцвечивании целлюлозной массы, совмещая его с процессом делигнификации, вводя пульпозим.

Показана возможность использования препаратов ксиланазного типа для повышения белизны и сульфатных целлюлоз в процессе пероксидной отбелки [1]. До сих пор остается не решенным вопрос о влиянии используемых ферментов на устойчивость целлюлозных материалов к деструктирующему действию отбеливающих пероксидно-щелочных растворов.

В настоящей статье представлены результаты исследований долговечности [3] существования целлюлозных материалов в таких растворах в присутствии ферментов, а также возможности использования добавок солей металлов для ее повышения.

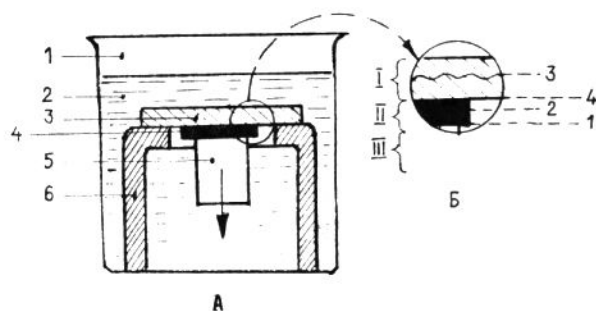


Рис. 1

Новизна поставленной задачи привела к необходимости разработки метода определения устойчивости целлюлозных материалов к деструктирующему действию различных сред и влиянию на их устойчивость вводимых добавок. Суть метода за-

* Начало.

ключается в следующем. В стакан (рис.1–А) наливают агрессивный раствор 2, в который помещают станину 6 с отверстием для груза. На станину помещают исследуемый материал 3, к которому с помощью дисперсии кислородсодержащего полимера (склейка 4) приклеен груз 5. При этом и фиксируется время τ , прошедшее от погружения образца в раствор до отрыва и падения груза, характеризующее долговечность целлюлозного материала к деструктирующему действию раствора.

В нашей работе приклеиваемый груз массой 5 г и площадью основания 57 мм² обеспечивал деформирующее напряжение материала, равное $8,7 \cdot 10^{-4}$ кг/мм². Для приклеивания груза использовали водные дисперсии полимеров: карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), поливинилового спирта (ПВС), поливинилацетата (ПВА), эпоксидной смолы (ЭС) с активным наполнителем – сажей, содержащие функциональные группы, родственные функциональным группам целлюлозы, что позволило получить дополнительную информацию об устойчивости кислородсодержащих полимеров (КП) к действию пероксидно-щелочных растворов.

В качестве целлюлозного материала исследовались материалы различного состава и строения: фильтровальная бумага (ФБ) – наиболее рыхлый и свободный от примесей целлюлозный материал; писчая бумага (ПБ) – материал, содержащий наполнители (каолин, мел, тальк, гипс, сульфат бария и др.) и проклеивающие вещества (канифольный клей, иногда парафин); целлофан (Ц) – монолитная гидратцеллюлозная пленка с пластификатором, формируемая из растворов ксантогената целлюлозы; сульфитная целлюлоза (СЦ) – плотно спрессованный волокнистый материал, легко гидролизующийся в кислой и щелочной среде.

Исследовали действие таких ферментов [4], [5], как пульпозим НС (Пз), относящийся к классу оксидоредуктаз и применяемый при обесцвечивании пероксидом водорода пульпы бумажной макулатуры; щелочная протеаза (Пр), относящаяся к классу гидролаз и катализирующая гидро-

лиз пептидных и сложноэфирных связей; целловеридин G 20 x (Цв) – ферментативный препарат на основе целлюлазного комплекса, способствующий деструкции целлюлозы, протекающей по 2-му типу.

В стакан наливали стандартный отбеливающий щелочной раствор при 20°C, содержащий 5г/л едкого натра и 10 г/л пероксида водорода, в который добавляли определенное количество фермента: Пз или Пв – 1г/л или Цв – 10г/л. Прежде всего определяли место разрушения склейки (рис. 1–Б): целлюлозного материала (I), к которому с помощью кислородсодержащего полимера (II) приклеен груз (III). Разрушение происходило по одному из четырех возможных мест: по месту адгезионных сил и груза (1), по месту когезионных сил в склейке (2), по месту адгезионных сил склейки с целлюлозным материалом (4) или по месту когезионных сил в целлюлозном материале (3).

Эксперимент показал, что наиболее устойчивой из взятых четырех кислородсодержащих полимеров к деструктирующему действию щелочного раствора пероксида водорода оказалась эпоксидная смола: склейка из нее разрушалась по месту (3) и иногда по месту (4). Наибольшую устойчивость из целлюлозных материалов проявила фильтровальная бумага и целлофан, а наименьшую – писчая бумага.

Для выяснения чувствительности кислородсодержащих полимеров к действию окислительно-щелочной среды в присутствии трех исследованных ферментов в качестве целлюлозного материала была взята фильтровальная бумага и изучалось время τ , необходимое для разрушения склеек.

Погрешность определения τ , рассчитанная из пяти параллельных измерений по методу Стьюдента, составляет $\pm 20\%$ из-за неоднородности материала. Результаты измерений приведены в табл. 1 – время разрушения (τ , с) кислородсодержащих полимеров в окислительно-щелочном растворе, содержащем различные ферменты.

Таблица 1

Фермент	Полимер			
	КМЦ	ПВС	ЭС	ПВА
-	80	180	2400	900
Пз	80	180	2400	180
Пр	50	180	1800	210
Цв	30	60	2400	600

Примечание. Обозначения приведены в тексте.

Данные свидетельствуют о том, что наиболее быстро в щелочно-окислительном растворе разрушается КМЦ, деструкции которой способствует добавление щелочной протеазы и, особенно, целловеридина. По возрастанию устойчивости к действию щелочного раствора H_2O_2 кислородсодержащие полимеры можно расположить в ряд: КМЦ \approx ПВС $<$ ПВА \approx ЭС, в котором ЭС приведена для сравнения с целью ее применения для склеек (рис. 1-А) тогда, когда необходимо определить долговечность не кислородсодержащего полимера, а целлюлозного материала.

Добавление в раствор пульпозима ускоряет деструкцию только ПВА; добавление протеазы – ПВА, КМЦ и ЭС, а целловеридина – ПВА, КМЦ и ПВС. Интересно отметить специфичность действия ферментов на неустойчивость исследованных полимеров: пульпозим действует лишь на ПВА, протеаза – на ПВА (в меньшей степени, чем пульпозим), на ЭС и на КМЦ, а целловеридин – на КМЦ, на ПВС и в меньшей степени на ПВА.

Таким образом, можно выяснить явную тенденцию уменьшения долговечности кислородсодержащего полимера в окислительно-щелочной среде в присутствии ферментов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ определения сравнительной устойчивости (долговечности) целлюлозных материалов и кислородсодержащих полимеров к действию щелочного раствора пероксида водорода в присутствии ряда ферментов и солей металлов.

2. Установлено, что по возрастанию устойчивости к действию щелочного раствора пероксида водорода кислородсодержащего полимера располагаются в ряд: КМЦ \approx ПВС $<$ ПВА \approx ЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Г.П. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000, № 5. Т. 8.
2. Александров Г.П., и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999, № 6.
3. Гуль В.Е. Прочность полимеров. – М.: Химия, 1978.
4. Обзорный доклад на Международной конференции бумажной промышленности Европы в городе Ницца // Мир бумаги. – 2000, №5.
5. Александров Г.П., Медведева С.А., Рудых Н.В. Изменение хвойной сульфитцеллюлозной массы при действии ксиланаз // Тез. докл. Всероссийск. конф.: Химия и технология растительных веществ. – Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск. – 2002.

Рекомендована кафедрой общей и неорганической химии. Поступила 09.07.04.