

На правах рукописи

Саидов Давлахмад Ахмадович

**АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ
НА ОСНОВЕ НИЗКОСОРТНОГО ХЛОПКОВОГО
СЫРЬЯ, ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ
ПОСЕВНЫХ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА**

(02.00.04 – физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2004

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель: кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заслуженный изобретатель Республики Таджикистан **Махкамов Каюм Махкамович.**

Официальные оппоненты: академик АН РТ, доктор технических наук, профессор **Марупов Рахим Марупович**, доктор химических наук, профессор **Исобаев Музафар Джумаевич**

Ведущая организация: Таджикский Технический Университет им. М. Осими., кафедра физической – аналитической химии.

Защита состоится « 16 » июня 2004г. в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д. 047.003.01. при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: guli@academy.tg.silk.org.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 14 » мая 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В экономике Таджикистана одно из ведущих мест занимает производство хлопка-сырца и продуктов его переработки. Однако, при переработки этого ценного природного сырья получаются вторичные продукты (волокнистые отходы) количество которых, по мере увеличения производства хлопка-сырца, только на хлопковых заводах Республики, достигает до 10 000 тонн в год. Значительные потери продукта отмечаются также при посеве семян хлопчатника. По данным ряда авторов полевая всхожесть семян в последние годы не превышает 40-50%. Следовательно, одна из актуальных задач в Республике - снижение потерь при высеве и переработке хлопчатника.

В этом плане получение целлюлозы и её плёнкообразующих эфиров, из низкосортных волокнистых отходов хлопковой переработки, и их использование для капсулирования посевных семян, будет способствовать повышению всхожести семян и увеличению урожайности, что несомненно имеет большое значение для народного хозяйства Республики.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы-разработка технологии получения целлюлозы и её плёнкообразующих эфиров из низкосортных отходов переработки хлопка-сырца, изучение химических, физико-химических, структурных характеристик полученных продуктов и их использование для капсулирования посевных семян хлопчатника.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить химические, физико-химические характеристики низкосортных вторичных продуктов переработки хлопкового сырья;
- изучить влияние предварительной обработки низкосортного хлопкового сырья на качество получаемой целлюлозы;
- исследовать химические, физико-химические свойства и структурные характеристики целлюлозы и её плёнкообразующих эфиров, влияние технологических режимов при их получении из низкосортного хлопкового сырья;
- разработать способы практического применения целлюлозы и её плёнкообразующих эфиров.

Исследования проводились в соответствии с планом научных

работ Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по темам: «Модификация целлюлозы тонковолокнистого хлопчатника и пути использования продуктов его переработки», «Комплексная переработка и модификация гетероцепных волокнообразующих полимеров, включая вторичные продукты хлопководства с целью получения полимерных композиций многоцелевого назначения», «Комплексная химическая переработка вторичных продуктов хлопководства и других природных и синтетических полимеров»(№№ Госрегистрации 01860056903, 02900055004, 000000360. 1990, 1995, 2000 гг.).

Научная новизна. В диссертационной работе:

-изучен химический состав низкосортных вторичных продуктов переработки хлопка-сырца и определены физико-химические параметры получения хлопковой целлюлозы высокой степени чистоты. Показано, что целлюлоза, полученная из низкосортного тонко- и средневолокнистого хлопкового сырья может быть использована для получения эфиров ацетата целлюлозы.

-разработаны оптимальные условия ацетилирования целлюлозы хлопка и получены ацетатные пленки, с высокими физико-химическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве пленкообразующих полимеров.

-показана зависимость физико-химических свойств и структурных характеристик целлюлозы, из низкосортного хлопкового сырья и её пленкообразующих эфиров от технологии получения.

Практическая значимость работы.

-разработанная технология получения хлопковой целлюлозы и её пленкообразующих эфиров из низкосортных вторичных продуктов переработки хлопка сырца, позволяет рационально использовать целлюлозосодержащие отходы хлопкоочистительных заводов, обеспечивает расширение сырьевой базы для химической переработки отходов промышленности и улучшит экологическую обстановку в регионе.

-использование пленкообразующих эфиров для капсулирования посевных семян хлопчатника, способствует значительному улучшению посевных качеств семян, снижению норм высеява более, чем в 2-раза, увеличению урожайности хлопчатника на 4,0-4,5 ц/га.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на республиканском научно-прикладном семинаре Госкомитета Республики Таджикистан по делам промышленности (Душанбе, 2001г.), конференции, посвященной 10-летию независимости Республика Таджикистан и 70-летию образования Государственного педагогического университета им. К.Джураева (Душанбе, 2001г.), научной конференции Академия Наук Республика Таджикистан (Душанбе, 2002г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 научных статей и 3 тезиса докладов.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 126 страницах компьютерного текста, содержит 20 таблиц и 13 рисунков.

Список использованной литературы включает 147 наименований.

В введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения диссертации, выносимые на защиту, и показана возможность практического использования результатов исследования.

В литературном обзоре приведен анализ работ, посвященных сырьевым источникам целлюлозных пленкообразователей, особенностям современных методов получения хлопковой целлюлозы и ее пленкообразующих эфиров, а также применению пленкообразующих полимеров при обработке посевных семян хлопчатника.

В экспериментальной части, представляющей вторую главу, описана характеристика изучаемых объектов, приведены методики анализа, физико-химических и структурных характеристик продуктов.

В третьей и четвертой главах изложены и обсуждены данные, полученные в результате проведенных исследований в соответствии с целью работы. Приведены области применения полученных продуктов.

В приложении к диссертации представлены акты испытаний ацетатов целлюлозы, в качестве пленкообразователей, при капсулировании посевных семян хлопчатника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты исследования.

Основным объектом исследования являлись низкосортные целлюлозосодержащие вторичные продукты (отходы) переработки средне- и тонковолокнистого хлопка-сырца (хлопковый линт третьего типа, циклонный пух, улок волокнистый), а также полученная из них хлопковая целлюлоза и её плёнкообразующие эфиры – ацетаты целлюлозы.

Низкосортные целлюлозосодержащие отходы переработки хлопка, целлюлозу и её производные исследовали в соответствии с Гостами 38180-82, 595-79, 10473-63, ТУ645-95, а также химическими и физико-химическими методами.

В табл. 1 приведён химический состав низкосортных целлюлозосодержащих отходов.

Таблица 1.
Химический состав низкосортных целлюлозосодержащих отходов переработки хлопка сырца

Низкосортные целлюлозосодержащие отходы	Зрелость, %	Засоренность, %	Зольность, %	Основные компоненты золы, мг/кг			Жировые вещества, %	Пентозанов, %	Целлюлозы, %			Лигнин, %	Содержание групп, %	Степень полимеризации (СП)	
				Ca	Fe	Si			α	β	γ				
Из тонковолокнистого (линт 3-типа)	76,0	5,8	2,3	1350	170	800	1,6	2,5	88,0	0,7	0,3	4,8	0,07	0,06	2550
Из средневолокнистого (линт 3-типа)	81,4	6,5	3,0	1480	70	895	1,2	2,9	85,5	0,6	0,4	1,3	0,03	0,04	2220
Циклонный пух	79,1	7,1	4,0	1590	205	980	1,5	3,0	81,2	0,9	0,7	5,3	0,08	0,07	2150
Хлопчатобумажные очесы		8,5	2,2	250	50	200	1,0	2,1	92,5	-	-	2,5	-	-	1950
Хлопчатобумажные путанки		15,0	3,4	315	100	90	1,5	2,5	95,0	-	-	1,5	-	-	2100

Из представленных данных видно, что все виды целлюлозосодержащих отходов имеют высокое содержание целлюлозы (до 95%) со средней степенью полимеризации (СП) (до 2550), являются ценным технологическим сырьём, но имеют повышенную засорённость (до 15%) и высокое содержание лигнина (до 5,30%), что затрудняет, по принятой в промышленности технологии, получение качественной целлюлозы для химической переработки. Для этих видов сырья необходимо разработать процесс очистки от нецеллюлозных примесей.

2. Предварительная подготовка хлопкового сырья.

Низкосортные отходы в основном засорены такими компонентами как: частицы гуза-пай, коробочки, шелуха семян и волоконца тёмно-бурого цвета, богатые лигнином и другими соединениями.

Для удаления лигнина и придания белизны проводилось хлорирование сырья. Известно, что хлор избирательно действует на лигнин и красящие вещества и способствует их удалению. Хлорирование проводилось водным раствором двуокиси хлора. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2.
Влияние хлорирования низкосортного продукта на удаление лигнина (температура и время обработки 20°C, 60 мин.)

Низкосортный вторичный продукт на основе	Содержание лигнина, %		Относительная очистка, %
	до хлорирования	после хлорирования	
Тонковолокнистого линта	4,8	1,7	64,4
Тонковолокнистого циклонного пуха	4,5	1,5	66,6
Средневолокнистого линта	4,5	1,6	64,5
Средневолокнистого циклонного пуха	4,3	1,7	60,5

Как видно из данных таблицы, хлорирование значительно понижает содержание лигнина (в 2,5-3,0 раза), а удаление лигнина способствует повышению белизны хлорированного образца до 65-70%. (Рис 1). При хлорировании образуется хлорлигнин с лигнином сорных примесей и волокна, которые частично растворяется в воде, более полно, в процессе варки, в растворах щелочи.

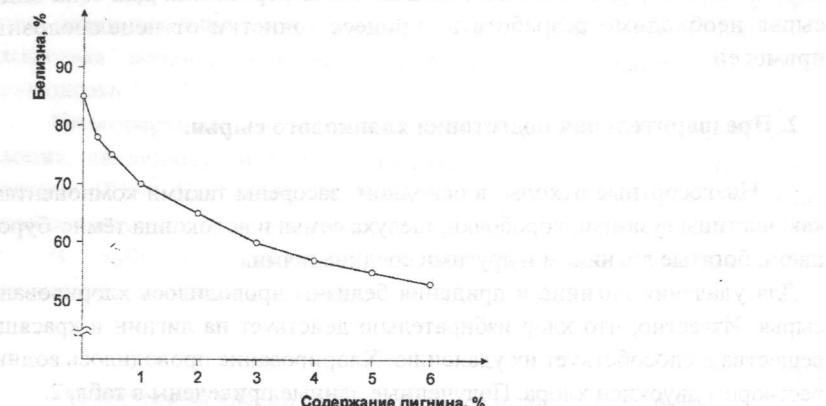


Рис 1. Зависимость белизны целлюлозы от содержания лигнина.

3. Получение хлопковой целлюлозы из предварительно облагороженного низкосортного хлопкового сырья

К качеству целлюлозы, предназначеннной для химической переработки, в частности для ацетатов целлюлозы, предъявляются высокие требования по содержанию α -целлюлозы (98-99%), средней СП (1300-1500), зольности (0,1-0,2%), белизне и другим показателям, характеризующим её пригодность к дальнейшей переработке.

Теоретически из любого вида целлюлозосодержащего сырья можно получить целлюлозу. Однако, существующие методы выделение целлюлозы имеют определенные ограничения в техническом, экономическом и экологическом плане. К примеру, в гуса-пае содержится до 50% целлюлозы, однако до сих пор не решён вопрос её переработки.

Для получения чистой целлюлозы из хлорированных образцов нами

были использованы разработанные ранее в лаборатории химии целлюлозы Института химии им. В.И. Никитина Академия Наук Республика Таджикистан технологические схемы, включающие операции варки, отбелки, кисловки, промывки и сушки.

Основные примесные компоненты при варке сырья удаляются в начальный период, поэтому, с целью сокращения продолжительности процесса получения целлюлозы из хлопкового отхода, в работе была использована непродолжительная, главным образом, 1-2 часовая натронная варка при температуре 140-150°C, в лабораторных, 2-х и 10-ти литровых, качающихся автоклавах с электрическим обогревом.

Щелочная варка проводилась в 2%-ном растворе щёлочи (NaOH) с добавлением поверхностно-активного вещества ОП-10, при модуле варки 1:16. По окончании варки массу тщательно промывали на сетке, сначала холодной, затем дистиллированной водой, до полного удаления щёлочи, отжимали и, далее, подвергали операции отбелки растворами гипохлорита натрия, перекиси водорода, перманганата калия; кисловку проводили раствором H_2SO_4 . Отбелку и кисловку вели при модуле 1:20. Хлопковую целлюлозу получали по следующим технологическим схемам:

- I. Щелочная варка – гипохлоритная отбелка – кисловка
- II. Щелочная варка – отбелка перманганатом калия – кисловка
- III. Щелочная варка – перекисная отбелка – кисловка

Качественные показатели хлопковой целлюлозы, полученные по вышеуказанным схемам, приведены в табл. 3.

Как видно из приведённых данных, содержание α -целлюлозы, зольность, СП, белизна, содержание компонентов золы образцов целлюлозы, полученной из разных низкосортных волокнистых продуктов, отличаются. В то же время эти свойства не зависят от схемы получения. Содержание α -целлюлозы, средней СП и зольный состав целлюлозы из низкосортного тонковолокнистого хлопкового сырья выше, чем соответствующие показатели целлюлозы из средневолокнистого сырья. Это, по-видимому, обусловлено более высокой СП и содержанием высокомолекулярных фракций целлюлозы в тонковолокнистом сырьё, по сравнению с средневолокнистым. По белизне целлюлоза из тонковолокнистого сырья уступает целлюлозе из средневолокнистого, что вероятно, обусловлено более высоким содержанием лигнина, красящих, жировосковых, зольных компонентов в волокнах тонковолокнистого сырья, которые придают им характерный оттенок.

Таблица 3.

Качественные показатели хлопковой целлюлозы

Целлюлоза	Схема получения	Выход, %	α -целлюлозы, %	Содержание								
				Микроэлементов в золе мг/кг			Нерастворенного остатка в H_2SO_4 , %			Липнина, %		
				Ca	Fe	Si						СП
Из низкосортного тонковолокнистого линта	I	81,3	98,5	0,25	56,0	39,0	43,0	0,15	0,15	69	1630	
	II	79,5	99,0	0,20	55,0	38,5	40,0	0,13	0,17	72	1300	
	III	80,9	98,9	0,21	54,8	38,0	39,2	0,16	0,18	70	1650	
Из низкосортного средневолокнистого линта	I	80,0	98,2	0,16	38,0	24,0	46,0	0,12	0,13	75	1320	
	II	78,8	98,0	0,15	39,0	22,0	47,0	0,11	0,9	76	1000	
	III	79,6	98,1	0,17	38,5	25,0	49,1	0,15	0,11	76	1350	
Из циклонного пуха	I	78,6	98,0	0,12	30	22,0	35,0	0,16	0,18	75	1410	
	II	78,2	97,0	0,11	28	20,0	30,8	0,13	0,20	76	1050	
	III	79,0	98,0	0,13	27	18,5	33,1	0,17	0,18	75	1500	
Из волокнистого улука	I	80,1	96,1	0,28	55	40,0	47,0	0,14	0,14	74	1120	
	II	79,0	96,0	0,25	50	40,5	45,0	0,11	0,16	75	1100	
	III	79,8	96,5	0,23	53	38,3	46,0	0,16	0,18	74	1200	

Выход целлюлозы из тонковолокнистого хлопка выше, что связано с более высоким СП и содержанием высокомолекулярных фракций. Использованные, в качестве отбеливающих реагентов гипохлорит натрия и перекись водорода позволили получить целлюлозу с повышенной молекулярной массой. Образцы целлюлозы, отбеленные $KMnO_4$, имели наименьшую СП, что обусловлено высоким деструктирующим воздействием $KMnO_4$, обладающим большой окислительной способностью, по сравнению с другими отбеливающими реагентами.

Из анализа приведенных данных следует, что по физико-химическим показателям хлопковая целлюлоза, полученная из низкосортного хлопкового сырья, по представленным выше схемам соответствует нормам ГОСТа, 595-79, ТУ6-06-А5-86 и хлопковой целлюлозе Владимирского химического завода (таблица 4).

Таблица 4.

Физико-химические показатели полученной и импортной хлопковой целлюлозы

№ п/п	Показатели качества	Образцы целлюлозы			
		ГОСТ 595-79 для целлюлозы высшего сорта	Владимирского химического завода из линта 1-го сорта	из низкосортного тонковолокнистого линта	из низкосортного средневолокнистого линта
1.	α -целлюлоза, %	99,0	98,0	99,1	98,0
2.	Смачиваемость, Г	150	150	135	140
3.	Зольность, %	0,1	0,1	0,15	0,1
4.	Содержание микроэлементов в золе, МГ/кг				
	Fe	25	38	38	22
	Ca	-	100	55	38
5.	Остаток не растворимый в H_2SO_4	0,10	0,15	0,13	0,11
6.	Белизна, %	88	75	72,4	76,9
7.	Средняя СП	-	1400	1630	1350

Эти результаты показывают, что целлюлоза, полученная из низкосортного тонко- и средневолокнистого хлопкового сырья, вполне может быть использована в качестве полубаффиата для дальнейшей переработки в различных целях, в частности, для получения пленкообразующих эфиров-ацетата целлюлозы.

4. Ацетилирование целлюлозы из низкосортного хлопкового сырья

Одна из задач настоящей работы - изучение процесса ацетилирования целлюлозы из низкосортного хлопкового сырья и возможность переработки полученных ацетатов в пленки, для применения в качестве пленкообразователей при капсулировании посевных семян хлопчатника.

С этой целью исследовалось влияние способов получения целлюлозы на её реакционную способность: скорость, продолжительность реакции и качество ацетатных растворов. Кинетику реакции

ацетилирования изучали методом отбора проб и измерением теплового эффекта ацетилирования. Содержание связанный уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы определяли методом щелочного омыления сложно-эфирных групп с последующим титрованием избытка щелочи 0,5н. раствором соляной кислоты. Кинетические кривые ацетилирования и физико-химические показатели полученных ацетатов целлюлозы приведены на рис.2 и табл. 5.

Таблица 5.
Влияние способов получения хлопковой целлюлозы на процесс ацетилирования и свойства ацетатов (время ацетилирования 160 минут)

Схема получения целлюлозы	Содержание связанный CH_3COOH , %			Характеристическая вязкость $[\eta]$			СП			Удельная вязкость 0,25%-ного раствора			Цветность (прозрачность)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
I	62,0	60,8	61,5	1,90	1,70	1,80	450	395	370	0,55	0,54	0,55	0,31	0,24	0,25
II	61,5	60,7	60,9	1,75	1,70	1,75	360	300	320	0,54	0,55	0,52	0,30	0,24	0,23
III	61,8	60,5	61,2	1,90	1,81	1,80	480	440	450	0,54	0,52	0,54	0,33	0,28	0,25

(1) данные по ацетилированию целлюлозы из низкосортного тонковолокнистого линта, (2) средневолокнистого линта, (3) циклонного пуха.

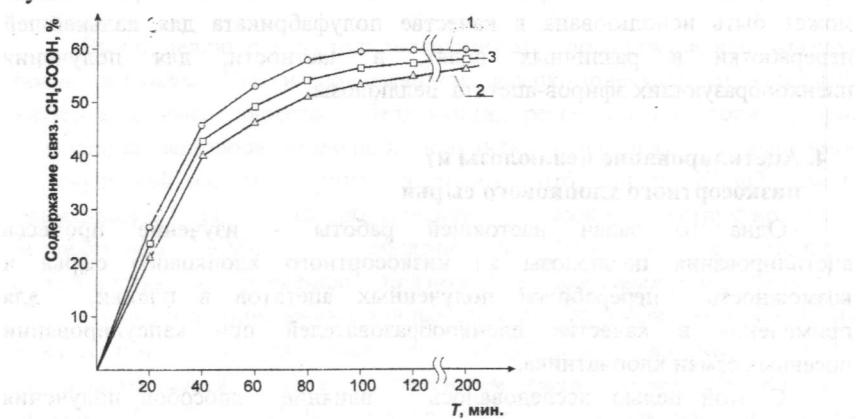


Рис.2. Кинетика ацетилирования хлопковой целлюлозы, полученной по схемам: I (1), II (2) и III (3).

Полученные данные свидетельствуют об образовании полностью замещенных эфиров целлюлозы. Однако целлюлоза, полученная из низкосортного тонковолокнистого хлопка, ацетилируется с большей скоростью. Наблюдаемые различия в реакционной способности целлюлозы объясняются большей однородностью молекулярного состава целлюлозы тонковолокнистого хлопка, а также особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы. Более высокую СП имели образцы ацетата целлюлозы на основе целлюлозы полученной по схемам I и III.

Кроме того, для оценки реакционной способности хлопковой целлюлозы проведены кинетические исследования процесса ацетилирования при различных температурах, в среде метиленхлорида и уксусной кислоты. Принимая во внимание то, что реакция ацетилирования целлюлозы может рассматриваться как реакция первого порядка, были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах, и на их основе вычислены значения энергии активации реакции этерификации. Более низкое значение энергии активации процесса имела целлюлоза из низкосортного тонковолокнистого хлопка.

Для определения молекулярно-массового распределения (ММР) ацетатов целлюлозы использован метод турбидиметрического титрования. Для оценки ММР применяли растворитель – диметилформамид, осадитель н-бутиловый эфир. На основании кривых турбидиметрического титрования построены дифференциальные кривые ММР образцов ацетатов целлюлозы. (рис. 3)

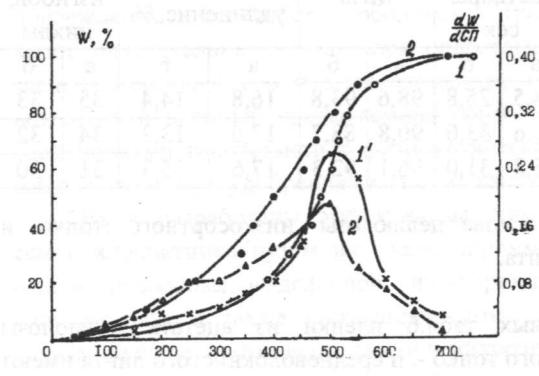


Рис. 3 Кривые ММР триацетата целлюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы по схемам I (1, 1') и II (2, 2')

Как видно из рис.3 образцы триацетата целлюлозы имеют однородную ММР с одним максимумом на дифференциальной кривой при СП 500. Более высокой молекулярной однородностью характеризуется образец триацетата целлюлозы, полученный по схеме I.

Таким образом, высокая молекулярная однородность полученной хлопковой целлюлозы, воспроизвелаась в ацетатных эфирах на их основе.

5. Физико-механические свойства ацетатных пленок.

Поскольку ацетаты целлюлозы, на основе низкосортных отходов хлопкопереработки, особенно тонковолокнистого хлопка, были получены впервые, представляло интерес изучение физико-механических свойств полученных пленок из ацетатов целлюлозы и влияние способов получения целлюлозы на них.

Результаты физико-механических свойств пленок ацетатов целлюлозы представлены в табл. 6.

Таблица 6.
Влияние способов получения хлопковой целлюлозы на физико-механические свойства триацетатных пленок.

Получение целлюлозы	СП		Вязкость 12,5%-го раствора, сек		Прочность, МПа		Относительное разрывное удлинение, %		Число двойных изгибов, циклы	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	410	300	38,5	25,8	98,6	93,8	16,8	14,4	35	33
II	360	290	35,6	33,0	90,8	88,7	17,0	13,3	34	32
III	370	315	35,8	31,0	96,1	92,3	17,6	15,3	31	30

(а) – триацетаты на основе целлюлозы низкосортного тонко и (б)-средневолокнистого линта.

Как видно из данных табл.6 пленки из ацетата целлюлозы полученной из низкосортного тонко – и средневолокнистого линта имеют близкие физико-механические показатели, свидетельствующие об их схожей структуре. Наибольшей прочностью и эластичностью обладают

пленки триацетата целлюлозы на основе низкосортного тонковолокнистого линта, что связано с более высокой степенью полимеризации и молекулярной однородностью целлюлозы тонковолокнистого хлопка.

Как показали проведенные исследования, хлопковая целлюлоза, полученная из низкосортных отходов хлопкопереработки, легко ацетилируется и позволяет получать ацетатные пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами, пригодными для применения в качестве пленкообразующего полимера, при капсулировании посевных семян сельскохозяйственных культур.

6. Применение эфиров целлюлозы для капсулирования посевных семян хлопчатника.

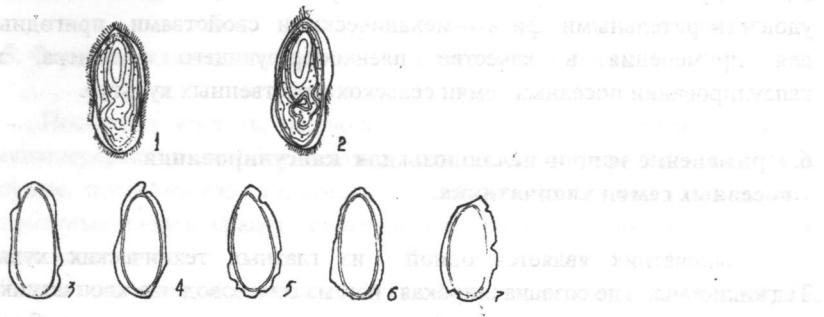
Хлопчатник является одной из главных технических культур Таджикистана, где создана широкая система семеноводства хлопчатника, и осуществляется ряд мероприятий, направленных на улучшение снабжения хлопкосеющих хозяйств высококачественными семенами. Несмотря на это норма расхода семян на каждый гектар посевов не снижается: с 1990 года она составляет 160-170 кг/га, что в 3 раза превышает оптимальную норму высеива.

Полевая всхожесть семян хлопчатника остаётся низкой и в среднем, за последние годы, не превышает 40-50 %, т.е. только половина посаженных семян даёт всходы, остальные гниют в почве, из-за механического повреждения семенных оболочек (рис.4), полученных в хлопкоочистительных заводах при подготовке семенного материала. Для защиты посевных семян хлопчатника от гниения и неблагоприятных воздействий среди семена обрабатывают пленкообразующими соединениями в сочетании с физиологически активными соединениями, микроэлементами, удобрениями, т.е. их капсулируют.

Нами разработаны эффективные способы увеличения всхожести семян хлопчатника путём их капсулирования эфирами целлюлозы на основе целлюлозы, выделенной из вторичных продуктов переработки хлопка-сырца, а также промышленными ацетатами целлюлозы, в сочетании с ростовыми веществами и микроэлементами.

Из литературы известно, что эфиры целлюлозы, в частности ацетаты целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза являются экологически чистыми продуктами и при попадании во влажную почву не

выделяют, при распаде в окружающую среду, токсические вещества. К тому же они являются структурообразователями почв. Преимущество производных целлюлозы состоит ещё и в том, что они хорошо растворяются в воде и органических растворителях. Обработка семян растворами пленкообразователей проводится в обычных условиях, семена фильтруются и сушатся.



1 – Опущенные хлопковые семена.
2 – Оголечные хлопковые семена.
3-7 – Хлопковые семена с поврежденной оболочкой.

Рис. 4. Виды повреждений семенных оболочек хлопчатника.

Для практики сельского хозяйства очень важно выявление количества поглощённой семенами воды, необходимой для их прорастания. Сорбционная способность эфиров целлюлозы, в частности ацетатов целлюлозы, зависит от степени замещения: с возрастанием степени замещения ацетата целлюлозы сорбционная способность монотонно падает. Исходя из этих данных для капсулирования семян нами использован растворённый в ацетоне вторичный ацетат целлюлозы.

При капсулировании семян растворами пленкообразующих эфиров целлюлозы на поверхности семян образуется защитная влагопроницаемая пленка, способная задерживать проникновение микроорганизмов в ядро семени, что приводит к увеличению количества проросших семян.

Для определения всхожести в лабораторных условиях семена высевали в увлажненную почву, согласно инструкции по определению посевных качеств семян хлопчатника. Полевые опыты проводили на экспериментальном участке Института физиологии растений и генетики

Академии наук Республики Таджикистан. Полученные данные приведены в табл. 7.

Таблица 7.
Влияние различных концентраций
раствора ацетилцеллюлозы на лабораторную
и полевую всхожесть семян хлопчатника

№ п/п	Капсулированные семена (сорт 108-Ф)	лабораторная		полевая	
		всхо- жесть, %	время массового прорастания, дни	всхо- жесть, %	время массового прорастания, дни
1.	1%-ным раствором ацетата целлюлозы (РАЦ)	84	9-10	83	10-11
2.	2%-ным РАЦ	92	9-10	89	10-11
3.	3%-ным РАЦ	91	9-10	89	12-13
4.	4%-ным РАЦ	85	10-11	87	13-14
5.	5%-ным РАЦ	83	11-12	-	-
6.	6%-ным РАЦ	76	12-13	-	-
7.	некапсулированные	65	9-10	55	10-11

Как видно из таблицы, капсулированные хлопковые семена обладают высокой всхожестью, по-сравнению с некапсулированными. Некапсулированные семена имеют 65% лабораторной и 55% полевой всхожести, тогда как капсулированные семена, соответственно 92% и 83%. Кроме того, капсулирование не только увеличивает всхожесть, но и количество сохранившихся растений, при этом значительно уменьшается гниение семян, корней проростков и высыхание растений.

Как показали опыты, оптимальной концентрацией капсулирующего раствора является 2%-ный РАЦ. С увеличением концентрации раствора на поверхности семян образуется относительно толстая пленка, которая уменьшает влагопоглощение семян, в результате чего начало массового прорастания увеличивается на 2-3 дня. Аналогичные данные получены и для семян хлопчатника «Гашкент-1». Для увеличения влагопоглощения семян и улучшения физико-механических свойств пленок в последний

вводили гидролизованный в 6%-ном водном растворе циклонный пух, так называемую микрокристаллическую целлюлозу. Благодаря волнистой структуре и капиллярности микрокристаллической целлюлозы, пленке придаётся эластичность, механическая прочность и, выполняя роль капилляров в пленке, подтягивает воду к ядру семени хлопчатника.

Полимерные пленки, нанесенные на поверхность семян, могут служить стимуляторами роста растений, микроэлементов, удобрений и др. В качестве стимуляторов роста растений нами использовался спирто-бензольный экстракт (ЭУ), выделенный из выветрившегося бурого угля Шуробского месторождения Таджикистана. Наличие в ЭУ различных функциональных групп, сопряжённых с бензольным кольцом и двойной связью, послужило основанием для испытания их в качестве биостимуляторов роста растений.

Приготовление капсулирующего состава проводили путём растворения 2 вес. частей ацетата целлюлозы в 98 вес. частях ацетона. После полного растворения АЦ прибавляли ЭУ, предварительно растворенный в спирте.

Было установлено, что оптимальная концентрация ЭУ при замочке семян составляет 0,2 мг/л (0,000025%). Капсулирующий состав, состоящий из 2%-ного раствора ацетона (АЦ) и 0,000025% ЭУ был использован для обработки оголённых семян хлопчатника. Полученные данные приведены в табл. 8.

Таблица 8.

Влияние капсулирования на прорастание семян хлопчатника.

№	Вариант опыта	Энергия прорастания, %	Всходжесть %	Длина проростков, см (4-х дневные)		
				общая	оси	корешки
1	Контроль (без обработки)	74	73	16,1	6,6	9,5
2	Капсулирование 2%-ным раствором ацетата целлюлозы	83	92	16,0	6,3	9,7
3	Капсулирование 2%-ным раствором ацетата целлюлозы, содержащим 0,000025% ЭУ	91	94	18,4	7,0	11,4

Как видно из приведенных данных, применение ЭУ, в виде добавки к раствору ацетата целлюлозы, при капсулировании семян хлопчатника, дает положительный эффект на всех стадиях развития хлопчатника. Так, испытание капсулированных семян хлопчатника предлагаемым составом

дает увеличение энергии прорастания на 17%, всхожести на 21%, длины корешков – на 17%, по сравнению с раствором ацетата целлюлозы.

Влияние капсулирующего состава на рост, развитие и урожай хлопчатника в полевых условиях приведено в табл. 9.

Таблица 9.

Влияние капсулирующего состава на рост, развитие и урожай хлопчатника в полевых условиях

Варианты опытов	Высота растений, см	Кол-во коробочек шт/раст	Вес I коробочки г.	Урожай хлопка сырца на 1 растение г/раст.	Урожай хлопка сырца ц/га
Контроль (без обработки)	59,5	10,4	5,75	29,85	29,8
Капсулированные 2%-ным раствором ацетата целлюлозы	66,5	11,25	5,75	32,7	32,7
Капсулированные 2%-ным раствором ацетата целлюлозы, содержащим 0,000025% ЭУ	70	12,2	6,75	34,75	34,75

Капсулированные семена испытывали в полевых условиях в течение 3-х лет. В таблице даны значения из 4-х повторностей по 25 растениям, из которых следует, что предлагаемый состав для капсулирования оголенных семян хлопчатника увеличивает число коробочек на 1,3 – 2,3 штук, урожай хлопка-сырца с одного растения на 4,0 - 4,5 грамма, урожайность хлопка-сырца на 4,0-4,5 центнера на гектар, по сравнению с контрольными семенами.

Из полученных результатов следует, что предлагаемый метод капсулирования семян хлопчатника значительно улучшает рост и развитие хлопчатника, что приводит к увеличению урожайности хлопка-сырца.

Капсулированные семена изучались в сравнении с обычными посевными семенами в полевых условиях Института физиологии растений и генетики АН Таджикистана, республиканской семенной хлопковой станции, экспериментальном хозяйстве Таджикской машиноиспытательной станции, хозяйствах Рудакинского, Яванского, Турсунзадевского и района им. Хамадони. Для этого, в лабораторных

условиях подготовлено 75т. капсулированных семян хлопчатника сорта 108-ф и проведен сев сеялками точного высева по норме 35-45 кг на гектар.

В указанных хозяйствах полевая всхожесть семян увеличилась на 15-20%, а урожайность на 4,0 – 4,5 ц/га, по сравнению с контрольным высевом.

На основе полученных результатов, нами была разработана принципиальная технологическая схема капсулирования семян хлопчатника растворами ацетата целлюлозы в ацетоне с добавками (рис.5).



Рис.5. Технологическая схема капсулирования семян хлопчатника.

Раствор ацетата целлюлозы, содержащий добавки (1), (0,000025% ЭУ) и семена хлопчатника, поступает в винтовой конвейер (4). Из винтового конвейера семена, смоченные в ацетоновом растворе, поступают в сушильную камеру (8), представляющую собой герметичную емкость, соединенную с выгрузным люком под небольшим углом. Перфорированное днище камеры обдувается горячим воздухом, подаваемым вентилятором через колорифер (10). Ацетон с большой скоростью испаряется с поверхности семян, а ацетат целлюлозы образует на поверхности семян тонкую оболочку. Высушенные семена собираются в сборнике (12). Ацетоно-воздушная смесь вентилятором (9), отсасывается и подается в адсорбер (14-15), где ацетон, проходя через слой активированного угля, сорбируется в его порах, а очищенный воздух со следами ацетона, в пределах допустимой нормы, выбрасывается в атмосферу.

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический состав низкосортных целлюлозосодержащих волокнистых отходов переработки средне- и тонковолокнистого хлопка, и определены физико-химические параметры технологии получения и переработки целлюлозы в пленкообразующие эфиры пригодные для капсулирования посевных семян хлопчатника.

2. Предложены оптимальные условия предварительной и шелочной обработки отходов хлопкопереработки в целлюлозу: хлорирование раствором двуокиси хлора (1 г/л активного хлора), варка раствором шелочки (20 г/л), температура варки (145–150°C), продолжительность варки (1-2 часа), отбелка раствором гипохлорита натрия, перкисью водорода и перманганатом калия. Показано, что полученная целлюлоза обладает высокой химической чистотой и однородным молекулярно-массовым распределением.

3. Исследована кинетика процесса ацетилирование целлюлозы, полученной различными способами из низкосортных волокнистых отходов хлопкопереработки. Показано, что ацетат целлюлозы характеризуется однородным молекулярно-массовым распределением, а полученные, на его основе пленки, высокими физико-механическими показателями.

4. Показана эффективность применения ацетата целлюлозы, полученной из низкосортных волокнистых отходов переработки хлопка – сырца, в качестве пленкообразующего при капсулировании посевных семян хлопчатника. Предложен капсулирующий состав, позволяющей увеличить влагопоглощение посевных семян хлопчатника; определены параметры процесса капсулирования; установлены рострегулирующие свойства спирто – бензольного экстракта на основе выветрившегося угля Шурабского месторождения РТ.

5. Разработана лабораторная технологическая установка для капсулирования оголенных посевных семян хлопчатника и осуществлено опытное испытание на полях Республики Таджикистан. Показано, что полевая всхожесть семян увеличивается на 15-20%, урожайность хлопчатника на 4,0 – 4,5 ц/га, по сравнению с контрольными семенами. При этом, выход волокна и его технологические качества соответствуют требованиям, предъявляемым к первому сорту.

**Основное содержание диссертационной работы отражено
в следующих публикациях:**

1. Саидов Д.А., Усманова С.Р., Махкамов К.М. Высококачественная хлопковая целлюлоза из вторичных продуктов переработки тонковолокнистого хлопка. Сборник трудов научно-практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность». Душанбе, 2001. - С.66 – 69.
2. Усманова С.Р., Саидов Д.А., Махкамов К.М.. Микрокристаллическая целлюлоза на основе вторичных продуктов переработки хлопка – сырца. // Сборник трудов научно-практического семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность». Душанбе, 2001. -С.78 – 81.
3. Махкамов К.М., Саидов Д.А., Кадырова Д.Х. Новый способ увеличения полевой всхожести семян хлопчатника // Республика Таджикистан, Душанбе, 2001 (Информационный листок) НПИЦентр РТ, № 82 – 2001. 3 стр.
4. Саидов Д.А., Усманова С.Р., Махкамов К.М. Высококачественная хлопковая целлюлоза из вторичных продуктов переработки тонковолокнистого хлопка // Республика Таджикистан, Душанбе, 2001. (Информационный листок) НПИЦентр РТ, № 75-2001. 4 стр.
5. Махкамов К.М., Саидов Д.А., Кадырова Д.Х. Разработка композиций на основе модифицированных целлюлоз для улучшения посевных качеств семян хлопчатника // Материалы республиканской конференции «Природные ресурсы Таджикистана».Душанбе, 2001. -С. 128 – 129.
6. Махкамов К.М.,Саидов Д.А., Кадырова Д.Х. Целлюлозные пленкообразующие для капсулирования посевных семян хлопчатника. // Материалы респ.конф «Достижения в области химии и химической технологии». Душанбе, 2002.- С.134-135.
7. Усманова С.Р., Саидов Д.А., Махкамов К.М. Микрокристаллическая целлюлоза на основе вторичных продуктов переработки хлопка – сырца. // Материалы респ.конф. «Достижения в области химии и химической технологии». Душанбе, 2002. С.120 – 122.
8. Саидов Д.А., Махкамов К.М. Ресурсы вторичного целлюлозосодержащего сырья в Таджикистане и некоторые пути их использования. // Реферативный сборник. Душанбе, 2002. НПИЦентр РТ, № 35 (1469), 7 стр.
9. Махкамов К.М., Саидов Д.А. Ацетилирование целлюлозы на основе низкосортных отходов переработки хлопка-сырца. // Доклады АН РТ. – Душанбе, 2002. – № 1-2, С 79-82.

Подписано к печати 12.05.2004 г.

Печатано с оригинала автора на ризографе GR 2710
Усл. печ.л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ №435. Рег. №25

Общество с ограниченной ответственностью «Диловар-ДДМТ»
734012, г. Душанбе, ул. Лохути 2.