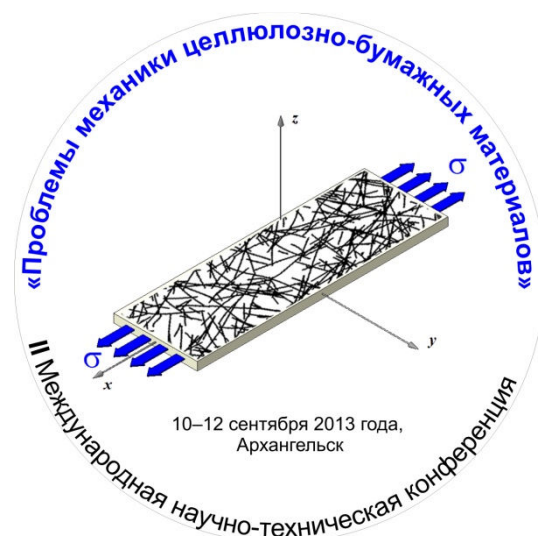




Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

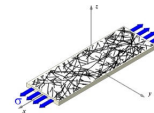
ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

10–12 сентября 2013 г.

Архангельск
2013



ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Е.А. Варакин

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

В работе исследовалось влияние обработки целлюлазными и ксиланазными препаратами на структуру и свойства небеленых целлюлоз. Показано, что целлюлазы и ксиланазы способны значительно влиять на свойства сульфатной небеленой хвойной целлюлозы, способствуя раскрытию структуры волокон. Отмечены отличия в действии целлюлаз и ксиланаз на небеленые целлюлозные волокна.

THE STUDY OF UNBLEACHED KRAFT SOFTWOOD PULP ENZYMATIC TREATMENT

E.V. Novozhilov, K.Y. Terentyev, E.A. Varakin

Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

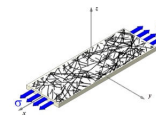
The influence of cellulase and xylanase preparations processing on the structure and properties of the unbleached pulp was investigated. It was shown that the cellulase and xylanase are able to significantly affect the properties of bleached softwood kraft pulp contributing to the disclosure of the fiber's structure. Differences in the action of cellulase and xylanase on unbleached cellulose fibers were noted.

В целлюлозно-бумажной промышленности наряду с традиционными химическими и механическими методами воздействия на целлюлозное волокно все шире применяются ферментативные технологии. В связи с этим, всестороннее изучение влияния ферментативной обработки на структуру и свойства технической целлюлозы является актуальным.

В работе использовали небеленую сульфатную хвойную целлюлозу промышленной выработки (число каппа 41). Основное количество вырабатываемой небеленой целлюлозы направляется на производство различных видов бумаги и картона. Свойства этого вида целлюлозы зависят от выхода и степени растворения нецеллюлозных компонентов исходного сырья, главным образом от степени удаления лигнина.

Целью работы было исследовать влияние ферментативной обработки небеленой хвойной целлюлозы на ее структуру и свойства

Для модификации волокон сульфатной целлюлозы ранее предлагались целлюлазы и ксиланазы [1,2]. Для сульфат-целлюлозных волокон характерна повышенная концентрация лигнина и ксилана в наружных слоях клеточной стенки. Такое расположение нецеллюлозных компонентов слу-



жит физическим барьером, ограничивающим действие целлюлаз, что существенно влияет на ферментативный гидролиз небеленой сульфатной целлюлозы [3]. В хвойной небеленой целлюлозе содержание лигнина, как правило, составляет 6–10 %, что во много раз меньше, чем в исходной древесине, однако ее реакционная способность по отношению к ферментативному гидролизу целлюлозным комплексом низкая, на уровне неизмельченных опилок исходного древесного сырья.

Предварительный размол небеленой целлюлозы улучшал ее способность к гидролизу целлюлазами [3]. Для оценки влияния этого фактора в работе использовали пробы исходной целлюлозы (степень помола 16 °ШР) и целлюлозы, размолотой в условиях производства (степень помола 37 °ШР). На снимках, сделанных на электронном микроскопе «SIGMA VP» (ZEISS), видны различия в степени разработки волокон до и после размола, связанные с их фибриллизацией при механическом воздействии размалывающей гарнитуры (рис. 1).

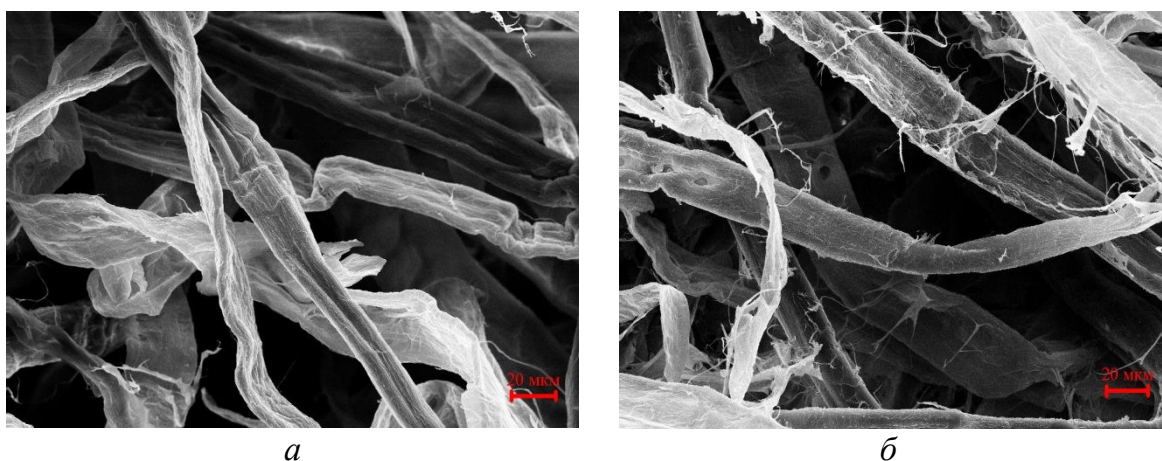
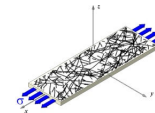


Рис. 1. Волокна небеленой сульфатной хвойной целлюлозы:
а – до размола; *б* – после размола

После проведения предварительных экспериментов с различными ферментными препаратами были выбраны коммерческие продукты компании Novozymes (Дания) под торговыми марками Fiber Care D (целлюлаза) и Pulprzyme HC (ксиланаза). Ферментативную обработку проводили в условиях: расход фермента 20 кг/т волокна, концентрация массы при обработке 3 %, термостатирование при температуре 50 °С, продолжительность выдерживания от 3 до 48 часов (табл. 1).

Для оценки влияния целлюлазной обработки на структуру волокон небеленой целлюлозы было изучено изменение их ширины. Эту характе-



ристку целлюлозных волокон определяли по специально разработанной методике, которую уже опробовали при исследовании белой целлюлозы [4]. Измеряли ширину 150–250 волокон для каждой пробы, коэффициент вариации составлял 2–3 %.

Таблица 1. Характеристика ферментных препаратов

Название препарата	Активность препарата	Класс фермента	Оптимальный диапазон	
			pH	температура, °C
Fiber Care D (FCD)	9800 ECU/г	Целлюлаза	6...9	40...60
Pulpzyme HC	1000 AXU/г	Ксиланаза	6...8	50...60

После 3 часов действия целлюлазы наблюдается резкое уменьшение ширины волокон исходной неразмолотой целлюлозы, затем медленное снижение ее в течение последующей обработки (рис. 2). Это свидетельствует о том, что ферментативная деструкция приводит к постепенному разрушению наружных слоев клеточной стенки и раскрытию структуры целлюлозных волокон. Однако высокая концентрация лигнина на поверхности небеленых сульфат-целлюлозных волокон ограничивает их набухание.

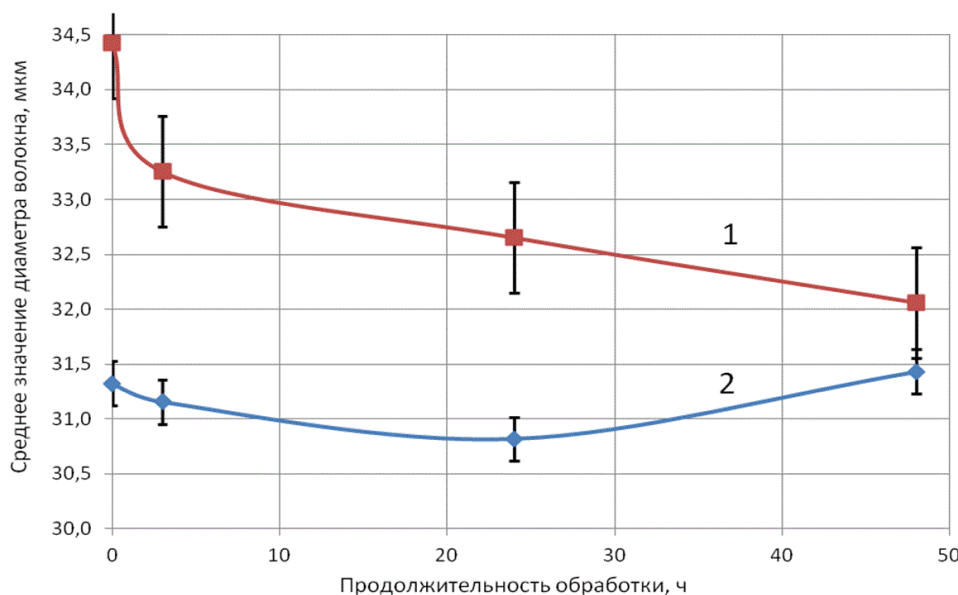
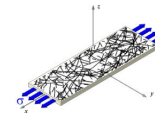


Рис. 2. Средние значения ширины волокон в зависимости от продолжительности ферментативной обработки: 1 – неразмолотая целлюлоза, 2 – размолотая целлюлоза

Ширина волокон размолотой целлюлозы меньше, так как при механическом воздействии удаляется часть наружных элементов клеточной стенки. В этом случае ферментативное воздействие вызывает лишь незна-



чительные изменения ширины волокон, имеется тенденция к усилению набухания при длительной обработке целлюлазой.

Действие целлюлазы приводит к изменению свойств поверхностных слоев волокон, о чем свидетельствует увеличение сорбции катионного крахмала исходной целлюлозой (рис.3).

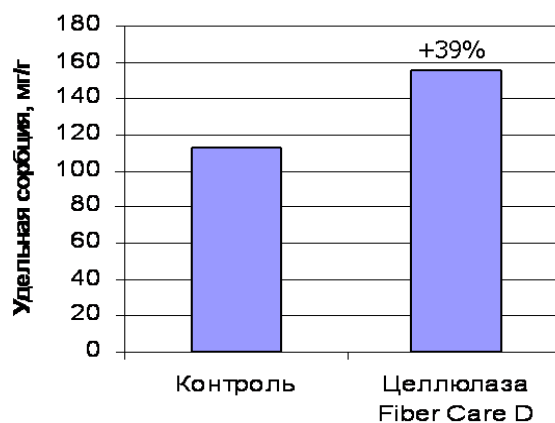


Рис. 3. Адсорбция катионного крахмала сульфатной хвойной небеленой целлюлозой

Обработка целлюлазным препаратом FCD исходной целлюлозы приводит к ускорению размола, однако показатели механической прочности отливок целлюлозы уменьшаются (табл. 2).

Таблица 2. Показатели механической прочности размолотой целлюлозы

Проба	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м ² /г
Контроль	20	23	9600	6,5
Обработка FCD	20	26	8200	5,0

Наблюдаемые тенденции к ускорению размола и снижению прочностных характеристик объясняются ферментативной деструкцией целлюлозного волокна и потерей его собственной прочности под действием целлюлазы. В данном эксперименте расход ферментного препарата был выбран слишком высоким (200 г/т волокна), его дозировка должна быть оптимизирована.

Сообщалось [5], что предварительная обработка ксиланазой небеленой сульфатной целлюлозы перед размолом также приводит к его ускорению. Однако обработка выбранным нами препаратом ксиланазы не дала такого эффекта, показатели прочности также не изменились по сравнению с контролем (табл. 3).

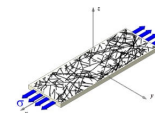


Таблица 3. Влияние обработки ксиланазой и добавления НСПЦ на размол и прочностные свойства сульфатной хвойной небеленой целлюлозы

Подготовка пробы	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м ² /г
Контроль	20	21	11200	7,70
Обработка ксиланазой	20	21	11500	7,98
Добавление НСПЦ	20	20	11600	7,80
Обработка ксиланазой и добавление НСПЦ	15	21	11600	7,70

Ускорение размола целлюлозы возможно при добавлении гидрофильных добавок [6,7], в том числе сильно размолотой нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы (НСПЦ). В наших опытах добавка на размол к исходному образцу целлюлозы 2 % НСПЦ от волокна при относительно низкой степени помола (20 °ШР) не привела к ускорению процесса. В то же время, сочетание предварительной обработки целлюлозы ксиланазой и введения 2 % добавки НСПЦ обеспечило существенное сокращение продолжительности размола, при этом контролируемые показатели прочности остались на высоком уровне (табл. 3).

Обработка ксиланазой вызывает частичное разрушение сорбированного ксилана и раскрытие структуры поверхностных целлюлозных волокон. Это обеспечивает повышение гидрофильности и улучшение набухания целлюлозы за счет появления новых свободных гидроксильных групп. После модификации сульфатной целлюлозы ксиланазой наблюдалось увеличение степени сорбции катионного крахмала на 15 % (рис. 4).

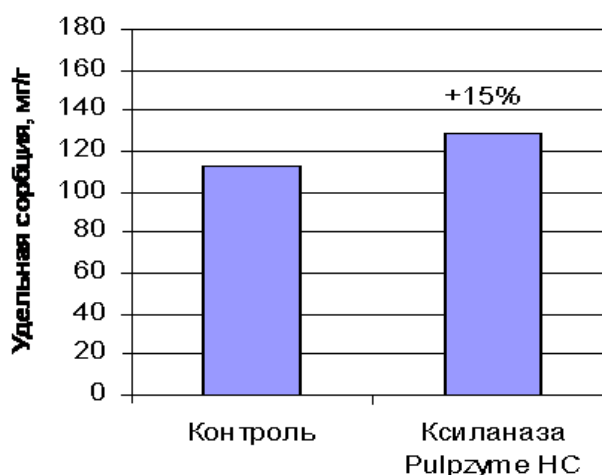
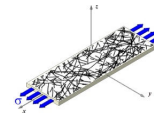


Рис. 4. Адсорбция катионного крахмала сульфатной хвойной небеленой целлюлозой



Таким образом, показано, что обработка целлюлазами и ксиланазами способствует деструкции поверхностных слоев клеточной стенки и раскрытию структуры небеленых сульфат-целлюлозных хвойных волокон. Это можно использовать для ускорения размола сульфатной целлюлозы, но для сохранения прочности самого волокна важное значение имеет подбор оптимального расхода ферментных препаратов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО "Арктика" (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Пошина Д.Н., Чертовская В.П. Применение ферментов для ускорения размола беленой целлюлозы // Наука Северному региону: сб. науч. тр. С(А)ФУ. Архангельск. 2010. Вып. 83. С 101-103.
2. Новожилов Е.В. Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (Обзор) // Химия растительного сырья. 2011. №3. С 15-32.
3. Доценко Г.С., Чекушина А.В., Кондратьева Е.Г., Правильников А.Г., Андрианов Р.М., Осипов Д.О., Синицина О.А., Короткова О.Г., Степанов В.И., Новожилов Е.В., Ачильдиев Е.Р., Синицын А.П. Реакционная способность различных целлюлозосодержащих материалов при ферментативном гидролизе // «Лесной вестник МГУЛ». 2012. № 8. С. 129-135.
4. Новожилов Е.В. Д.Г. Чухчин, К.Ю.Терентьев, И.А. Хадыко. Изменение структуры клеточной стенки и свойств волокон беленой сульфатной лиственной целлюлозы при ферментативном воздействии // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С 15-20.
5. Dickson, A. Response of xylanase-treated kraft pulp to Escher-Wyss and PFI refining / A. Dickson, K. Wong, S. Mansfield // Tappi J. 2000. P. 1–12.
6. Фляте Д.М. Технология бумаги: учеб. для вузов. М., 1988. 440 с.
7. Перекальский Н.П., Филатенков В.Ф. Влияние гемицеллюлоз на процесс размола и свойства бумаги: обзор. М: ЦНИИТИ бум. и деревообаб. пром-сти, 1962. 36 с.