

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 676.16.017.6

### РАЗРАБОТКА СПОСОБА АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НЕРАЗМОЛОТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

И.И. Осовская<sup>1</sup>, В.С. Антонова<sup>1</sup>, Н.П. Новоселов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Изучены возможности улучшения поверхностных свойств неразмолотых целлюлозных волокон с целью создания научных основ новых альтернативных технологий получения целлюлозы, тесно связанных с уровнем понимания природы происходящих при этом явлений. Показано, что поверхностная активация неразмолотых целлюлозных волокон частичным кислотным гидролизом, сопровождающаяся увеличением содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы и редуцирующих карбонильных групп, способствует повышению связеобразующей способности целлюлозы. Показано, что улучшение адгезионно-когезионных свойств поверхности целлюлозного волокна является обязательным при подготовке волокна при получении бумаги аэродинамическим способом формования из неразмолотых целлюлозных волокон в отсутствие фибриллирования при дефиците воды.

**Ключевые слова:** целлюлоза, кислотный гидролиз, сорбция паров воды, поверхностная обработка, бумагообразующие свойства, растворимость, энтальпия, прочность.

**DOI:** 10.26456/vtchem9

Вопрос подготовки волокна настолько переплетается с вопросом о характере связи волокон в бумаге, что невозможно рассматривать каждый из них отдельно друг от друга. Одни и те же факторы, увеличивая гидрофильность или разрыхление поверхности волокна, вместе с тем усиливают связь между волокнами. По аналогии с другими высоко кристаллическими системами маловероятно, чтобы условия для адгезии возникли в заметной степени у волокна, не получившего повреждений при его выделении. Механические разрывы в кристаллической системе на поверхности волокон дают доступ жидкой среды к большему количеству гемицеллюлоз, что приводит к образованию более прочной связи между ними [1–6].

При получении бумаги традиционным способом исходные целлюлозные волокна подвергаются интенсивной механической обработке, которая приводит к механическому разрыву части макромолекул. Молекулярно-массовое распределение полимера сдвигается в сторону образования фракций с пониженной средней степенью полимеризации. Это относится особенно к поверхностным слоям обрабатываемых волокон. Поверхность фибрилл, совершенно плотно упакованных до размола, становится затем доступной для проникновения жидкостей. Этот слой гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлоз (НМФ) очень важен для образования прочной водородной связи в процессе получения бумаги [7–10]. И если все это справедливо для волокон традиционного (мокрого) способа формования, то для альтернативного аэродинамического способа (АДФ) активация поверхности волокна с целью увеличения ее связеобразующей способности и фибрилляции является обязательным приемом при получении бумаги. В настоящее время все большее число исследователей обращаются к изысканиям, направленным на получение бумаги АДФ, которое имеет существенные преимущества и может работать в районах с дефицитом пресной воды и без существенных затрат энергии. Мокрый размол целлюлозы – процесс энергоемкий и водозатратный (количество воды составляет 1 кг на 1 кг сухих волокон целлюлозы, остальные же 99 кг на 1 кг волокон используются в традиционном технологическом процессе только для транспорта волокнистого материала в процессе формирования полотна бумаги) [7]. Замена водной технологической среды на воздушную обеспечивает полную технологическую безопасность производства из-за отсутствия производственных стоков и вредных выбросов в атмосферу, позволяет уменьшить габариты оборудования, необходимого для формования полотна бумаги.

Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и «шероховатость», химическая неоднородность, которая зависит от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, которые приводят к изменению условий адгезионно-когезионного взаимодействия.

Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, некоторой ее аморфизации, увеличению числа активных центров, а именно карбонильных и карбоксильных групп [8–10].

Рациональным способом активирования поверхности волокна при аэродинамическом способе формования бумаги в отсутствие фибриллирования при дефиците воды является образование на поверхности волокна низкомолекулярных фракций путем химических или физических воздействий. Из химических методов воздействия

наиболее простым является гидролитическая деструкция в результате воздействия водных растворов кислот. Степень гидролиза зависит от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Меняя концентрацию кислоты, температуру и продолжительность реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Исследование было направлено на оптимизацию кислотного гидролиза, выбор методов его контроля, получение физико-химических и физико-механических характеристик частично гидролизованной целлюлозы, на основании которых можно было бы повысить способность к связеобразованию целлюлозного волокна.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной беленой целлюлозы из лиственных пород древесины. Поверхностную деструкцию целлюлозы осуществляли посредством кислотного гидролиза 2Н раствором  $H_2SO_4$  при 363 К в течение 0–5 мин.

Образование низкомолекулярных фракций контролировали по увеличению растворимости в 1 %, 5 % и 10 % водных растворах гидроксида натрия [11; 12]. Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Необходимо заметить, что поскольку гидролиз ведется в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать такие условия гидролиза, при которых образование содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы происходит в основном только на поверхности волокна.

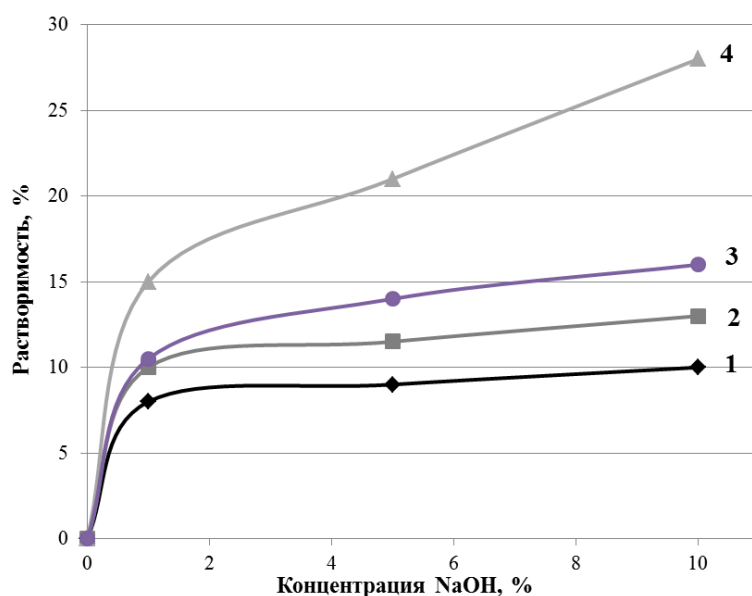


Рис. 1. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций: 1 – исходная целлюлоза; 2 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 40$  с.); 3 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 1$  мин); 4 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 5$  мин)

Полученные результаты показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. Известно [11; 12], что в 10 % растворе NaOH растворяется деструктурированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ( $СП^{298}_{жвнк}$ ) не более 100–150.

Из рис. 1 видно, что в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ (n) составляет 12,5 %, 16 % и 27 % для целлюлозы, обработанной 2N раствором  $H_2SO_4$  в течение 40 с, 60 с и 5 мин соответственно.

Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод калориметрии с использованием калориметра типа Кальве С80 (Setaram), погрешность измерений 0,5 % [13–16]. Подготовка образцов для калориметрии проводилась по методике [5]. Калибровка калориметра проводилась по общепринятым калориметрическим стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде. На рис. 2 представлены интегральные энтальпии взаимодействия с водой сульфатной блененой целлюлозы из лиственных пород древесины.

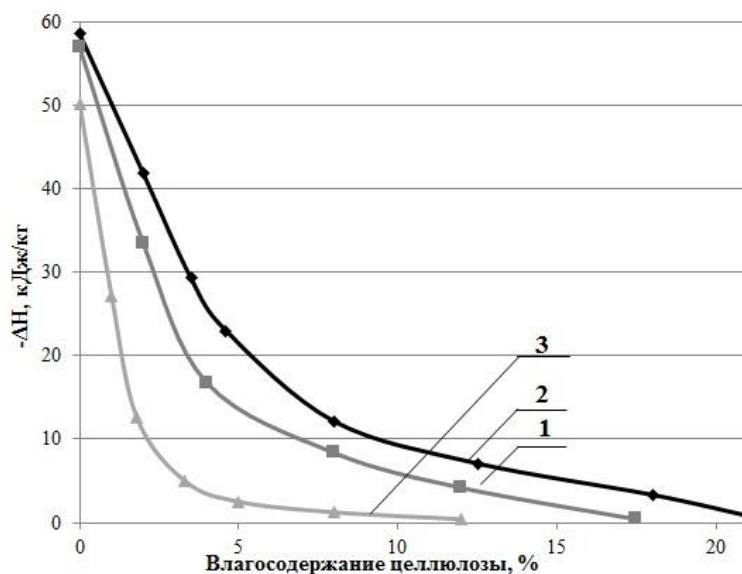


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы: 1 – исходная целлюлоза; 2 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 40$  с); 3 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 5$  мин)

Анализируя полученные экспериментальные данные (рис. 2), можно заметить, что теплота смачивания целлюлозы после обработки 2Н раствором  $H_2SO_4$  в течение 40–60 с почти не изменяется, в то время как образование коротких цепей макромолекул целлюлозы и связанное с этим увеличение активных (в большей степени карбонильных) групп увеличивается до 12 % при времени обработки 40 с. Объяснением этого является конкуренция двух процессов, происходящих при гидролизе. С одной стороны, на поверхности волокна происходит образование коротких цепей макромолекул целлюлозы, увеличивается содержание редуцирующих карбонильных групп, с другой – при гидролизе целлюлозы имеет место некоторое растворение аморфной фазы целлюлозы, приводящее к увеличению ее кристалличности. В связи с этим увеличение числа активных центров приводит к увеличению энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой, в то время как повышение кристалличности – к снижению  $\Delta H$ . Компенсация в той или иной мере этих двух процессов и отражается на теплотах смачивания. Поскольку  $\Delta H$  – это удельная величина, то можно допустить, что гидрофильная составляющая увеличивается лишь на поверхности волокна, в то время как средняя величина гидрофильности всей волокнистой массы значительно не изменяется. Однако при более глубоком гидролизе ( $\tau = 5$  мин) тепловой эффект снижается с 60 до 50 кДж/кг. Из рис. 2 также видно, что влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, указывает на увеличение содержания активных центров, доступных к

взаимодействию с водой с выделением тепла при оптимальных условиях гидролиза ( $\tau = 40$  с,  $n \approx 12$  %), и составляет 21 %. При длительном воздействии ( $\tau = 5$  мин,  $n \approx 27$  %) влагосодержание соответствует 12 %.

Разделение активированной целлюлозы (с равновесной влажностью не менее 30–40 %) на отдельные волокна в воздушной среде осуществляли в лабораторном диспергаторе типа молотковой мельницы с последующим осаждением образовавшейся аэрозвеси на формирующую сетку в виде волокнистой основы массой  $65 \text{ г/м}^2$ , которую далее подвергали прессованию и сушке при 373 К.

На аппарате «Пентактон» определяли дисперсный состав целлюлозных волокон. Погрешность измерений не превышала 5 %. На рис. 3 представлены кривые распределения волокон по размерам для исходной и гидролизованной целлюлозы.

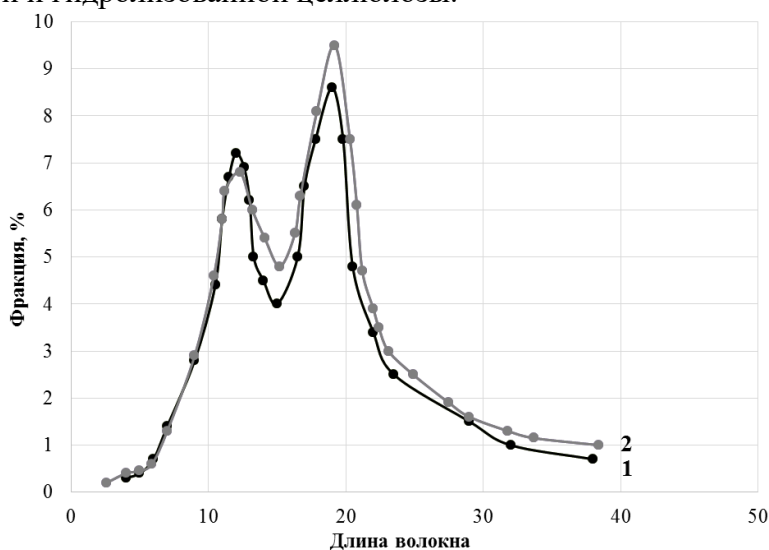
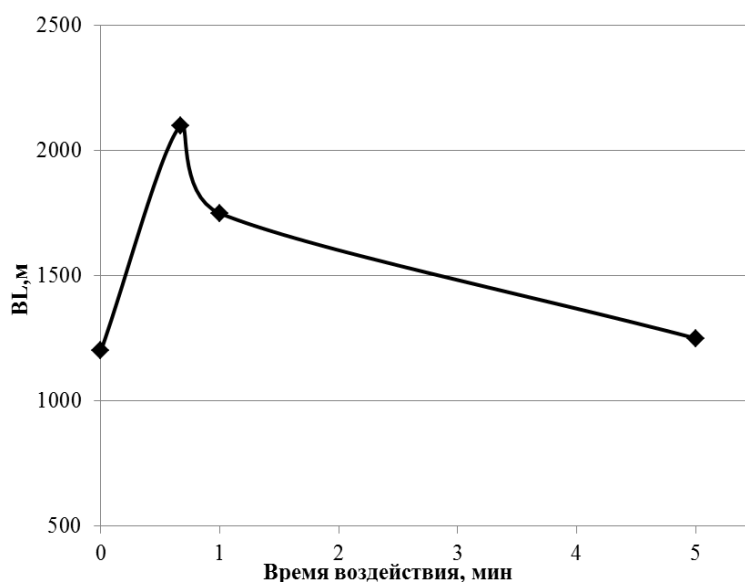


Рис. 3. Кривая распределения волокон целлюлозы по размерам: 1 – исходная целлюлоза; 2 – гидроцеллюлоза ( $\tau = 40$  с)

Из рис. 3 следует, что диспергирование гидролизованной целлюлозы при времени 40 с сохраняет размеры волокон. Это также позволяет заключить, что более гидрофильный слой гидролизованных волокон образован на поверхности волокна, что способствует проведению роспуска целлюлозы в более мягких условиях. В результате укорочения волокон не наблюдается, в дальнейшем при прессовании и сушке отливок при 373 К благодаря большей пластичности волокна, наличию значительного количества образовавшихся при частичном гидролизе активных центров образуются прочные межволоконные связи, ответственные за прочность бумаги. На рис. 4 представлены результаты механических испытаний полученных отливок. Как видно из рис. 4, частичный кислотный гидролиз (время 40 с) способствует

увеличению прочности опытных отливок на 40 %. Помимо влияния на связеобразование часть коротких цепей макромолекул целлюлозы в процессе сушки бумажного листа при высоких температурах может растворяться в воде, содержащейся в целлюлозе, с образованием геля, который при высушивании бумаги осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала.



Р и с . 4 . Зависимость прочности волокна от времени воздействия кислотного гидролиза

Естественно ожидать, что гидролизованное волокно оказывается более или менее поврежденным в зависимости от условий гидролиза. В связи с этим необходимо проследить влияние кислотного гидролиза на прочность отдельного волокна, которую определенным образом характеризует нулевая разрывная длина (zBL), определённая по стандартной методике [17]. Результаты представлены на рис. 5.

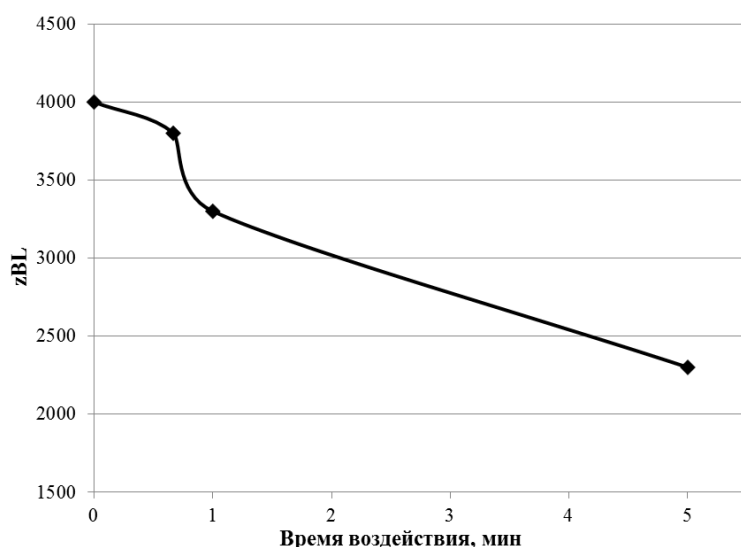


Рис. 5. Зависимость прочности моноволокна от времени воздействия кислотного гидролиза

Как видно из рис. 5, прочность моноволокна изменяется незначительно при оптимальном времени воздействия (с 4000 до 3800), при длительном воздействии происходит резкое снижение прочности, которое, безусловно, отражается на прочности бумаги.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены возможности улучшения физико-механических, поверхностных свойств неразмолотых целлюлозных волокон при активации целлюлозы с целью создания научных основ новых альтернативных технологий получения бумаги, тесно связанных с уровнем понимания природы происходящих при этом явлений.

2. Впервые рассмотрено влияние частичного кислотного гидролиза для активации поверхности целлюлозного волокна с целью улучшения связеобразующей способности при получении бумаги аэродинамическим способом формования.

3. Определено оптимальное содержание коротких цепей на поверхности целлюлозного волокна ( $n \approx 12\%$ ). При  $n > 12\%$  резко снижается прочность моноволокна, меньшего количества содержания коротких цепей недостаточно для необходимого связеобразования при получении бумаги.

### Список литературы

1. Кларк Дж. Технология целлюлозы / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесная промышленность, 1983. - 456 с.
2. Дулькин Д.А., Блинова П.А., Блинусова О.И. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из



- древесины в процессе размола // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С.75–83.
3. Аким Э.Л., Абрамов И.Н. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 6. С. 38–44.
  4. Смолин А.С., Бисальски М. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С.183–192.
  5. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. Барнаул. 2015. № 1. С. 175–180.
  6. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. III. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб.: Политехника, 2012. 294 с.
  7. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб.: СПбГТУРП. 2011. 56 с.
  8. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В., Дробосюк В.М. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования // Тара и упаковка. 2011. № 1. С. 35–39.
  9. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон методом аэродинамического формования // Химические волокна. № 1. 2017. С. 22–26.
  10. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Изв. вузов, Химия и химическая технология. Иваново. № 6. 2015. С. 74–78.
  11. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб: Изд-во Лань, 2010. 624 с.
  12. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 512 с.
  13. Савина Е.В., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Влияние термо-, влагообработки на термодинамические свойства целлюлозных композитов // Тез. докл. XI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново: Изд-во «Иваново». 2011. С. 232.
  14. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Термохимический метод для исследования свойств целлюлозы // Тез. докл. VI науч. СПб. конф. молод. учен. Современные проблемы науки о полимерах. СПб.: ИВС РАН. 2005. Ч. 2. С. 40–41.
  15. Ларина В.Н., Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Новоселова Н.В. Влияние степени упорядоченности на термохимические характеристики

- целлюлозы и растворимость воды в ней // Вестн. Казан. гос. технол. ун-та / Казань: Изд-во КГТУ, 2010. №1. С. 168-171.
16. Аксельрод Г.З., Смолин А.С., Трухтенкова М.Е. Термодинамическое исследование системы целлюлоза–вода // Сб. тр. ВНИИБ. СПб: ВНИИБ, 1973. С. 59–68.
17. Иванов Н.Д., Зотова-Спановская Н.П. Испытание бумаги. М: Гослестехиздат. 1951. 341 с.

## DEVELOPMENT THE METHOD FOR ACTIVATING THE SURFACE OF THE UNGROUND CELLULOSE FIBERS

I.I. Osovskaja<sup>1</sup>, V.S. Antonova<sup>1</sup>, N.P. Novoselov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Higher school of technology and energy Saint-Petersburg state University industrial technology and design, Saint-Petersburg

<sup>2</sup>Saint-Petersburg state University industrial technology and design, Saint-Petersburg

Studied the possibilities of improving the surface properties unground cellulose fibers with the aim of creating scientific basis for new alternative technologies for the production of cellulose is closely related to the level of understanding of the nature of the phenomena occurring. It is shown that the surface activation unground cellulose fibers by partial acid hydrolysis, accompanied by the increase in the content of short chains of macromolecules of cellulose and reducing the carbonyl groups contributes to increase the ability to form relationships of cellulose. It is shown that improvement of the adhesive-cohesive properties of the surface of the cellulose fiber is required in the preparation of fiber when you receive a paper aerodynamic method of forming from unground cellulose fibers in the absence of fibrillation in case shortage of water.

**Keywords:** *cellulose, acid hydrolysis, sorption of water vapor, surface treatment, paper-forming properties, solubility, enthalpy, strength.*

*Об авторах:*

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – к.х.н., доцент, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

АНТОНОВА Вероника Сергеевна – аспирант, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

НОВОСЕЛОВ Николай Петрович—д.х.н., профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: iraosov@mail.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года