



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)

ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1 • 2020

УДК 676.026

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА ГИДРОФИЛЬНОСТЬ И СВЯЗЕОБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

© *И.И. Осовская*, В.С. Антонова*

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги основную роль играет состояние поверхности волокна и его способность к адгезионно-когезионному взаимодействию. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и шероховатость, химическая неоднородность, зависящая от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами. Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза. Исследование направлено на оптимизацию гидролиза, выбор методов его контроля, на получение физико-химических и физико-механических характеристик частично гидролизованной целлюлозы, на повышение способности к связеобразованию целлюлозного волокна. Разработан способ получения модифицированной целлюлозы с улучшенными адгезионно-когезионными свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных волокон при гидролизе. Получены закономерности активации поверхностных свойств целлюлозных волокон. Показано влияние частичного кислотного гидролиза на развитие поверхности волокна в отсутствие «мокрого» размола при дефиците воды. Установлено влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул целлюлозы на связеобразующую способность модифицированной целлюлозы. Установлено оптимальное содержание коротких цепей макромолекул целлюлозы, которое составляет 12%. Такое содержание коротких цепей модифицированных волокон кислотным гидролизом обнаружено при температуре 363 К и времени воздействия 40 с; при этих оптимальных условиях прочность опытных отливок увеличивается на 70%.

Ключевые слова: целлюлоза, модификация, частичный кислотный гидролиз, растворимость, теплоты гидратации, структура, гидрофильность, сорбция паров воды, прочность.

Введение

При получении бумаги исходные целлюлозные волокна подвергаются интенсивной механической обработке, которая приводит к механическому разрыву части макромолекул [1–7]. 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 [8, 9]. Необходимо отметить, что количественное содержание гемицеллюлоз не является надежной характеристикой бумагообразующих свойств целлюлозы, поскольку в связеобразовании волокон наибольшую роль играют поверхностные слои, составляющие незначительную часть от общей массы волокна [10].

Новым в работе является исследование связеобразующей способности целлюлозных волокон, активированных путем химических или физических воздействий с образованием на поверхности низкомолеку-

лярных фракций. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция в результате воздействия водных растворов кислот. Меняя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжительность

Осовская Ираида Ивановна – профессор, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

Антонова Вероника Сергеевна – аспирант, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Исследование направлено на оптимизацию гидролиза, выбор методов его контроля, получение физико-химических и физико-механических характеристик частично гидролизованной целлюлозы, на повышение ее способности к связеобразованию при получении бумаги.

Целью данного исследования является получение бумаги из влажных целлюлозных волокон в отсутствии фибриллирования аэродинамическим способом формования (АДФ) посредством модификации поверхности волокна кислотным гидролизом.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной беленой целлюлозы из лиственных пород древесины Архангельского ЦБК (содержание α -целлюлозы – 89.2 масс.%, содержание лигнина – следы, смолы и жиры – 0.2 масс.%, зольность – 0.4%). Поверхностную деструкцию целлюлозы осуществляли гидролизом 2 Н раствором H_2SO_4 при 363 К в течение 0–300 с при модуле 1 : 50. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод калориметрии с использованием калориметра с изотермической оболочкой, погрешность измерений – 0.5% [11, 12]. Подготовка образцов для калориметрии проводилась по методике [6]. Калибровка калориметра проводилась по общепринятым стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде [6]. Изотермы сорбции измеряли статическим методом сорбции [6, 13, 14]. Погрешность измерений статического метода сорбции – 5%. Образование низкомолекулярных фракций контролировали по увеличению растворимости в 1-, 5- и 10%-ных водных растворах гидроксида натрия [15, 16]. Результаты механических испытаний полученных отливок определены по стандартной методике [17]. Обработка частично гидролизованных волокон натрий боргидридом (NaBH_4) с целью блокирования карбонильных групп целлюлозы проводилась по методике [6].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные растворимости целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций представлены на рисунке 1.

Полученные результаты (рис. 1) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. Известно [15, 16], что в 10%-ном растворе NaOH растворяются гемицеллюлозы и деструктированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ($\text{СП}^{298}_{\text{ЖВНК}}$) не более 100-150.

Из рисунка 1 следует, что в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ (n) составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы, обработанной 2 Н раствором H_2SO_4 в течение 40, 60 и 300 с соответственно.

На рисунке 2 представлены интегральные энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой.

Макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал [18]. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции [15] позволяет создать такие условия гидролиза, при которых образование содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы происходит в основном только на поверхности волокна. Из рисунка 2 следует, 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. Теплота смачивания целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с увеличивается; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект значительно снижается. Потери волокна при гидролизе в течение 40 с составляют 0.9%, при обработке в течение 300 с – 4.8%. Погрешность измерений – 5%.

Образование на поверхности волокна пластичных, подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы, редуцирующих карбонильных групп увеличивает гидрофильность целлюлозы; с другой стороны, повышение кристалличности вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает гидрофильные свойства целлюлозы. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплотах смачивания. Следовательно, увеличение ΔH в начальный период гидролиза связано с увеличением гидрофильности поверхностного слоя волокна, при этом удельная величина ΔH повышается незначительно.

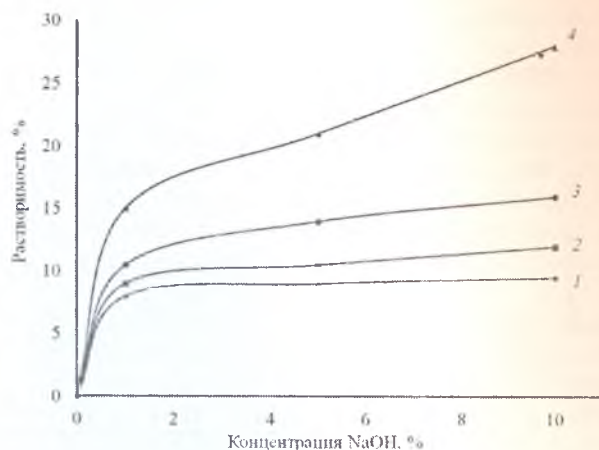


Рис. 1. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций. 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=60$ с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с)

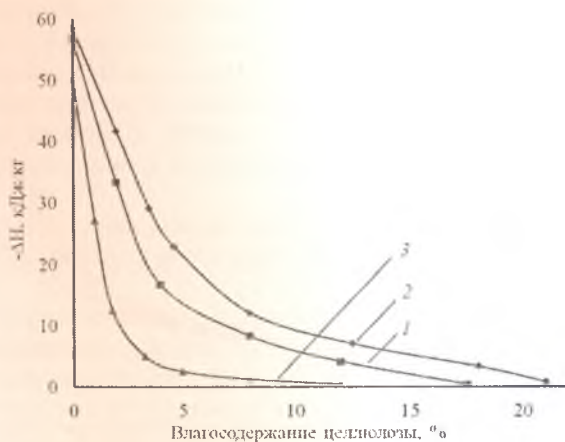


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы. 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с)

Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 3). Сорбция паров воды при $p/p_0=0.975$ (время гидролиза – 40 с) увеличивается с 0.33 до 0.36 г H_2O /г а.с.ц., в то время как при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г H_2O /г а.с.ц.

На рисунке 4 представлены результаты механических испытаний полученных отливок. Как следует из рисунка 4, частичный кислотный гидролиз ($\tau=40$ с) способствует увеличению прочности опытных отливок на 70%. При горячем прессовании низкомолекулярные фракции, не растворимые при обычной температуре, становятся растворимыми, образуя прочные водородные связи, ответственные за прочность бумаги. В процессе окончательного высушивания бумажного полотна на сушильных цилиндрах образовавшийся гель из растворимых НМФ осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Обработка частично гидролизованных волокон натрий боргидридом ($NaBH_4$) с целью блокирования карбонильных групп целлюлозы показала снижение прочности бумаги из гидролизованных волокон, обработанных $NaBH_4$, на 27%.

Естественно ожидать, что гидролизованное волокно оказывается более или менее поврежденным в зависимости от условий гидролиза. В связи с этим необходимо проследить влияние гидролиза на прочность отдельного волокна, которую определенным образом характеризует нулевая разрывная длина (BL_0), определенная по стандартной методике [17]. Результаты представлены на рисунке 5.

Как следует из рисунка 5, прочность BL_0 изменяется незначительно при оптимальном времени воздействия. При длительном воздействии происходит резкое снижение прочности, которое, безусловно, отражается на прочности бумаги.

Практическая значимость – в использовании результатов исследования для производства бумаги, полученной АДФ, трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон [19] и флафф-целлюлозы. В настоящее время исследователи обращаются к поиску методов, направленных на получение бумаги аэродинамическим способом формования, которое имеет преимущество в использовании в районах с дефицитом пресной воды и без существенных затрат энергии [19–21]. 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) [20]. Замена традиционного размола на подготовку целлюлозы АДФ является также значимой, обеспечивающей отсутствие производственных стоков и вредных выбросов в атмосферу, позволяет уменьшить габариты оборудования, необходимого для формования полотна бумаги.

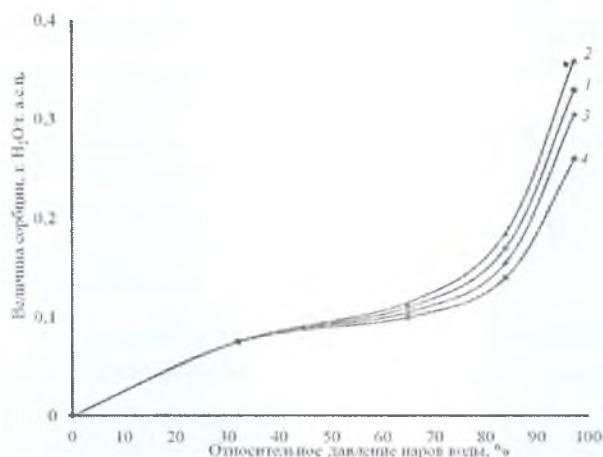


Рис. 3. Изотермы десорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=60$ с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=300$ с)

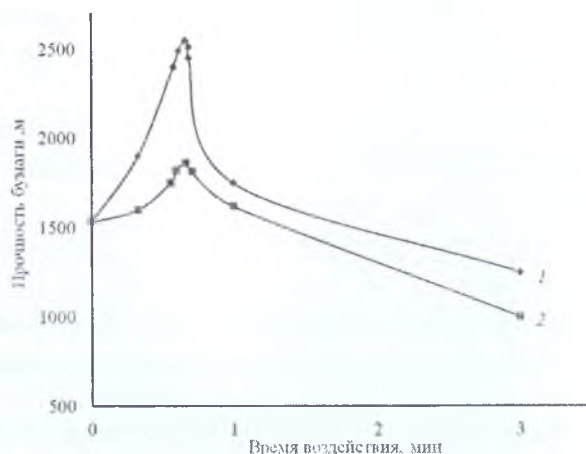


Рис. 4. Зависимость прочности бумаги (BL) от времени воздействия кислотного гидролиза. 1 – целлюлоза после кислотного гидролиза ($\tau=40$ с); 2 – гидролизованная целлюлоза, обработанная NaBH₄

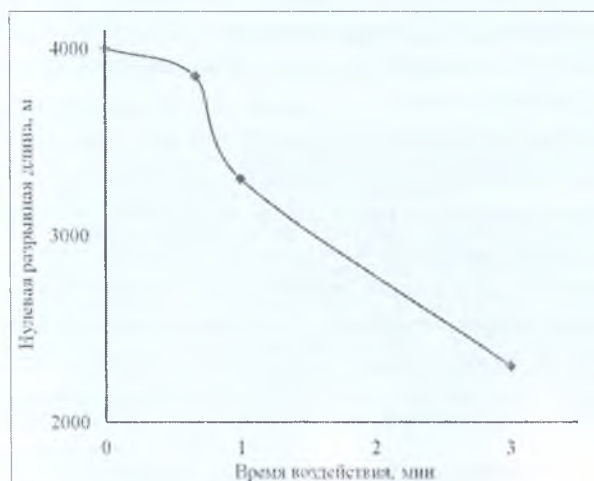


Рис. 5. Зависимость прочности нулевой разрывной длины (BL₀) от времени воздействия кислотного гидролиза

Выводы

1. Разработан новый способ получения модифицированной целлюлозы с улучшенными связеобразующими свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных волокон при гидролизе.
2. Установлено влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул целлюлозы на гидрофильность и бумагообразующие свойства модифицированной целлюлозы. Установлено оптимальное содержание коротких цепей макромолекул целлюлозы, которое составляет 12%. Такое содержание коротких цепей модифицированных волокон кислотным гидролизом выявлено при температуре 363 К и времени воздействия 40 с, при которых прочность опытных отливок увеличивается на 70%.
3. Показана возможность применения результатов исследования для производства бумаги, полученной АДФ в районах с дефицитом пресной воды, трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон и флафф-целлюлозы.

Список литературы

1. Смоллин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб., 2005. Т. 2. 423 с.
2. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М., 1983. 456 с.

3. Дулькин Д.А., Блинова П.А., Блинушова О.И. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола // *Химия растительного сырья*. 2007. №1. С. 75–83.
4. Аким Э.Л., Абрамов И.Н. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из ливенницы // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2012. №6. С. 38–44.
5. Смолин А.С., Бисальски М. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий // *Химия растительного сырья*. 2011. №3. С. 183–192.
6. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // *Химия растительного сырья*. 2015. №1. С. 175–180.
7. Технология целлюлозно-бумажного производства. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб., 2012. Т. 3. 294 с.
8. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
9. Гребенников С.Ф., Литова А.Н., Абрамова Е.С. Термодинамика набухания стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров в среде водяного пара // *Химические волокна*. 2018. №3. С. 41–47.
10. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // *Известия ВУЗ. Химия и химическая технология*. 2015. №6. С. 74–78.
11. Ларина В.Н., Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Новоселова Н.В. Влияние степени упорядоченности на термодинамические характеристики целлюлозы и растворимость воды в ней // *Вестник Казанского гос. технол. ун-та*. 2010. №1. С. 168–171.
12. Аксельрод Г.З., Смолин А.С., Трухтенкова М.Е. Термодинамическое исследование системы целлюлоза-вода // *Сборник трудов ВНИИБ*. СПб., 1973. С. 59–68.
13. Внучкин А.В., Гребенников С.Ф. Сорбционные процессы: учеб. пособие. СПб., 2011. 145 с.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. 407 с.
15. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 624 с.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 512 с.
17. Иванов Н.Д., Зотова-Спановская П.П. Испытание бумаги. М., 1951. 341 с.
18. Kanchanalai P., Temani G., Kawajiri Y., Realf M.J. Reaction kinetics of concentrated-acid hydrolysis for cellulose and hemicellulose and effect of crystallinity // *BioResources*. 2016. Vol. 11(1). Pp. 1672–1689.
19. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайтлайнера из вторичных волокон методом аэродинамического формования // *Химические волокна*. 2017. №1. С. 22–26.
20. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб., 2011. 56 с.
21. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В., Дробосюк В.М. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования // *Тара и упаковка*. 2011. №1. С. 35–39.

Поступила в редакцию 17 июля 2019 г.

После переработки 26 сентября 2019 г.

Принята к публикации 1 октября 2019 г.

Для цитирования: Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон // *Химия растительного сырья*. 2020. №1. С. 315–320. DOI: 10.14258/jcprm.2020016269.