

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2023

УДК 676.022.1:668

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА

И.И. Осовская, В.С. Антонова*, А.Ю. Добош***

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;

**Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург

Исследовалась возможность получения распушенной целлюлозы из древесного сырья, состоящего из лиственных пород древесины, по альтернативной технологии, включающей размол целлюлозного полотна в воздушном потоке (аэродинамический способ), а также создания экологически безопасных альтернативных технологий производства целлюлозного полуфабриката.

Очевидно своевременным является получение распушенной целлюлозы («пушонки») из целлюлозных волокон лиственных и хвойных пород древесины аэродинамическим способом и исследование возможностей ее применения как самостоятельного продукта для производства бумаги, так и в качестве добавки при получении новых композиционных материалов с целью улучшения их качества, снижения потребления воды и энергозатрат. Технологический процесс и комплекс оборудования для промышленного производства картона и бумаги аэродинамическим способом разработан в Санкт-Петербургском государственном университете растительных полимеров (СПбГТУРП) [1, 2]. Ранее в публикациях [2-9] показаны преимущества аэродинамического способа получения распушенной целлюлозы: использование целлюлозы разных пород древесины, отсутствие производственных стоков и вредных выбросов в атмосферу, экономия электроэнергии, уменьшение габаритов оборудования, необходимого для формования распушенной целлюлозы и полотна бумаги.

При получении бумаги аэродинамическим способом формования в условиях дефицита воды вопросы пластификации целлюлозы приобретают особое значение [10].

В качестве объекта исследования в работе использовалась сульфатная целлюлоза лиственных пород древесины. Целлюлоза после ISF-отбелики и обессмоливания имела следующие показатели: белизна 89.5 % ISO,

содержание смолы – следы, содержание остаточного хлора 0.03 г/л, лигнина – менее 2%, влагосодержание 6.3 %.

Эффективным средством повышения пластичности и снижения жесткости целлюлозных волокон является увлажнение с добавками пластификатора. В настоящей работе в качестве пластификатора целлюлозы использовали водные растворы глицерина. Применение для данной цели многоатомных спиртов обусловлено их малой летучестью и высокой гигроскопичностью. Анализ класса многоатомных спиртов показал, что глицерин наиболее соответствует этой цели, хотя аналогичными свойствами обладают этиленгликоли, но по гигиеническим условиям и соображениям эстетики глицерин является наиболее благоприятным. Для пластификации бумаги глицерин вводится обычно в пределах от 3 до 32 % (масс.). При этом большую роль играет способ введения глицерина. Ранее, в работе [11] показано положительное влияние нанесения 1.5-2 %-ного раствора водно-глицериновой смеси на поверхность распушенного слоя на качество распушенной целлюлозы для получения санитарно-гигиенических изделий. Применение раствора глицерина с концентрацией более 2 % при нанесении его на сформованные отливки перед прессованием уменьшает жесткость бумаги и увеличивает число двойных перегибов. Снижая жесткость бумаги, глицерин одновременно несколько понижает прочность бумажного листа вследствие ос-

лабления межмолекулярных связей. Анализируя приведенные данные, можно проследить, что глицерин обладает исключительно высоким сродством к целлюлозе, даже небольшие его добавки изменяют кинетические параметры процессов сорбции–десорбции паров воды целлюлозой, влияют на формирование свойств готовых изделий. Причем результат любого воздействия растворов глицерина, т. е. комплекс приобретенных целлюлозой и бумагой свойств, безусловно, зависит от режима обработки.

В настоящей работе обработка целлюлозы 5 %-ным водным раствором глицерина проводилась на стадии массоподготовки волокна перед подачей его в диспергатор. Взаимодействие агрегированных частиц целлюлозы (“лепестков”) с водным раствором глицерина осуществлялось в течение 7–10 мин при 25 °С в батарейном стакане, снабженном стеклянной мешалкой, приводимой во вращение электромотором Lill-2. После обработки целлюлозу отжимали от избытка раствора и подсушивали на воздухе до содержания пластификатора, т.е. смеси воды и глицерина, 5–50 % от массы воздушно-сухого волокна. Из полученной массы по принятой методике получали распушенную целлюлозу.

Содержание глицерина в аэровзвеси на формующей сетке составляло от 0.5 до 5.2 % в зависимости от концентрации водно-глицериновой смеси до диспергирования. Концентрацию определяли экспресс-методом по изменению показателя преломления воды (n), содержащей глицерин. Глицерин экстрагировали известным количеством дистиллированной воды при температуре 25 °С. Показатель преломления экстракта измеряли на интерферометре для жидкостей ИТР-1, по предварительно полученному калибровочному графику зависимости n от концентрации глицерина определяли его содержание в целлюлозе.

В опытах использовали листовую сульфатную беленую целлюлозу Котласского ЦБК, которую разбивали на элементы (размером частиц 0.5 см) в молотковой мельнице. Разделение целлюлозы на волокна в воздушной среде осуществляли в лабораторном диспергаторе с последующим осаждением



Зависимость интегральной энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой от содержания пластификатора (водно-глицериновой смеси).

образовавшейся аэровзвеси на формующей сетке.

Полученные результаты рассмотрены с позиций изменения физического состояния целлюлозы [11]. Для сохранения целостности целлюлозного волокна необходимо перевести целлюлозу из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для оптимизации содержания пластификатора изучали взаимодействие целлюлозы с водой методом калориметрии (рисунок).

Как видно из рисунка, с увеличением влагосодержания до 20 % число активных групп, способных к взаимодействию с водой, понижается. К моменту полного насыщения свободных функциональных групп молекулами воды тепловой эффект приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды целлюлозой протекает без выделения тепла.

При влагосодержании больше 20 % механизм взаимодействия воды с целлюлозой изменяется, связывание молекул воды происходит не за счет сил межмолекулярного взаимодействия, а в результате капиллярной конденсации. Критическую концентрацию воды (C_k), соответствующую полному насыщению функциональных групп, необходимо учитывать на всех стадиях формования бумаги «сухим» способом. В частности, при роспуске бумаги в аэродинамической трубе при влагосодержании менее критического будет иметь место образование хрупких волокон вследствие включения свободных функциональных групп во внутриволоконную связь. При влагосодержании значительно выше C_k на поверхности волокна образуется пленка воды, препятствующая разделению целлюлозы на отдельные волокна. Практика показала, что оптимальное содер-

Таблица 1. Влияние природы и содержания пластификатора на дисперсный состав волокон распушенной целлюлозы

Образец	Пластификатор	Содержание пластификатора до диспергирования		Дисперсный состав по длине волокон, %	
		H ₂ O	C ₃ H ₈ O ₃	< 1 мм	> 1 мм
1	H ₂ O (дистиллированная)	5.8	5.8	81.3	18.7
2		20.2	20.2	72.7	27.3
3		32.5	32.5	61.5	38.5
4		49.1	49.1	66.8	33.2
5	5 %-ный водный раствор глицерина	5.1	5.1	75.6	24.4
6		16.1	16.1	68.4	31.6
7		24.5	24.5	57.4	42.6
8		46.7	46.7	63.5	36.5
Целлюлозы до диспергирования				56.9	43.1

жание влаги при роспуске волокна составляет 35-40 %.

Чтобы определить влияние влагосодержания целлюлозы при прессовании отливок, необходимо получить отливки с одинаковой плотностью. Подготовительные работы позволили отработать методику получения таких отливок. В процессе прессования для более полного развития межволоконных связей также необходимо избыточное количество пластификатора (воды) по отношению к критической концентрации для придания полимерной цепи большей гибкости, способствующей увеличению площади контакта между поверхностными слоями волокон.

Известно [12], что в области влажности 30-35 % в зависимости от природы волокна целлюлоза переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние при комнатной температуре. Это и происходит при содержании водно-глицериновой смеси в области H₂O 24.5% и C₃H₈O₃ 3.4% от массы воздушно-сухой целлюлозы (образец 7).

Результаты анализа дисперсного состава распушенной целлюлозы, проводимого на аппарате "Рептакта L 100", представлены в табл. 1. Как можно видеть (образец 7), фракционный состав распушенной целлюлозы соизмерим с фракционным составом исходного образца до диспергирования (56.9% волокон размером менее 1мм и 43.1% размером более 1 мм).

При содержании пластификатора менее 30% аморфная фаза целлюлозы находится частично в стеклообразном состоянии как в объеме, так и в поверхностном слое волокон.

Неоднородность физической структуры поверхности волокна отрицательно сказывается на процессе дезагрегирования целлюлозных образований, так как различные участки волокна неадекватно реагируют на ударные механические воздействия, следствием чего является механодеструкция как волокон, так и полимерных молекул по линии главных валентностей. Это подтверждается данными о растворимости в щелочи распушенной целлюлозы при малом содержании пластификатора (водно-глицериновой смеси состава 5.1 % H₂O и 2.6 % C₃H₈O₃): растворимость в щелочи составляет 16.8 %, в то время как при оптимальном содержании пластификатора – 14.2 %.

Добавки глицерина (табл. 1, образец 6) несколько снижают количество образовавшейся при этом коротковолокнистой фракции, но недостаточно эффективно. Более однородная физическая структура поверхностных слоев, образованию которой способствует синергизм пластифицирующего действия воды и глицерина, приводит к снижению механодеструкции и оптимальному сохранению целостности волокна при диспергировании. Однако пластифицирующее действие глицерина, способствующее сохранению целостности волокна при получении аэровзвеси, и повышенное набухание волоконистой основы перед прессованием, улучшающее образование связей, возможно, – не единственные причины, способствующие повышению прочности бумаги. Возможность трех гидроксильных групп молекулы глицерина свободно вращаться вокруг связи С–С

Таблица 1. Влияние природы и содержания пластификатора на дисперсный состав волокон распушенной целлюлозы

Образец	Пластификатор	Содержание пластификатора до диспергирования		Прочностные показатели опытных отливок	
		H ₂ O	C ₃ H ₈ O ₃	разрывная длина, м	плотность, кг·м ⁻³
1	H ₂ O (дистиллированная)	5.8	0	950	18.7
2		20.2	0	1200	700
3		32.5	0	1750	710
4		49.1	0	1600	710
5	5 %-ный водный раствор глицерина	5.1	2.6	1100	700
6		16.1	3.3	1650	730
7		24.5	3.4	2500	750
8		46.7	3.4	2350	750
9	Вода (мокрый способ формования)			2600	700

и легко менять свою ориентацию в пространстве предполагает образование водородных связей между группами СН глицерина и функциональными группами целлюлозы.

Анализ физико-механических свойств опытных образцов бумаги свидетельствует об исключительной роли сохранения целостности волокон при диспергировании на формирование прочностных свойств бумажного листа (табл. 2). Полное сохранение целостности волокна, возможное при использовании в качестве пластификатора водно-глицериновой смеси, позволяет получить бумажный лист с прочностью, соответствующей прочности бумаги традиционного способа формования из неразмолотых волокон, при одинаковой плотности 700 кг·м⁻³. Наличие глицерина в пластифицирующем растворе способствует повышению прочности бумаги во всем интервале содержания пластификатора.

Разрывное усилие G полученных отливок бумаги определяли на машине РМБ-30 при скорости хода поршня 75 мм/мин. Перед началом механических испытаний образцы выдерживали в течение примерно 3 ч в помещении с постоянной влажностью воздуха $65 \pm 2 \%$ и температурой $298 \pm 5 \text{ К}$ [14].

Расчет разрывной длины проводили по формуле

$$BL = \frac{0.1 \cdot G}{g},$$

где g – масса полоски бумаги длиной 0.1 м.

Толщину отливки определяли микрометром Шоппера с точностью 0.005 мм. Плотность отливки рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{62 \cdot g}{d},$$

где d – ширина полоски бумаги, м.

– Исследования показали, что при получении бумаги аэроформованием обязательным условием является сохранение определенного влагосодержания волокон на всех стадиях получения бумаги для придания волокну свойств, необходимых при диспергировании, прессовании и сушке распушенной целлюлозы.

– При оптимальном содержании водно-глицериновой смеси однородная физическая структура поверхностных слоев, образованию которой способствует синергизм пластифицирующего действия воды и глицерина, приводит к снижению механодеструкции и оптимальному сохранению целостности волокна при диспергировании.

– Сильный пластифицирующий эффект глицерина проявляется также в сохранении капиллярных и упругих свойств волокна при температурном воздействии. При большом содержании пластификатора (водно-глицериновой смеси) в целлюлозной массе прочность бумаги значительно снижается вследствие слипания волокон и образования флокул, затрудняющих дезагрегирование целлюлозной массы на волокна.

Библиографический список

1. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. – СПб.: СПбГТУРП. 2011. – 56 с.

2. Мидуков, Н.П. Подготовка макулатуры сухим способом / Н.П. Мидуков, Д.С. Ефремов, А.В. Санников, Р.А. Зимин, В.С. Куров, А.С. Смолин //Гофроиндустрия на современном этапе развития: XV Междунар. науч.- практ. конф./ СПбГУПТД. – СПб, 2017. – С. 59-63.
3. Аким Э.Л., Смолин. А.С. //Хим. волокна. 2018. № 4. – Р. 81-88.
4. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Химия растит. сырья. 2015. № 1. – С. 175-180.
5. Осовская И.И., Полторацкий Г.М., Дмитриева Е.А. //Журн. прикла. химии. 2005. Т. 78. № 7. – С. 1203-1207.
6. Кларк Дж. Технология целлюлозы. / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 456 с.
7. Дулькин Д.А., Блинова П.А., Блинущова О.И. // Химия растит. сырья. 2007. № 1. – С. 75-83.
8. Смолин А.С., Бисальски М. // Химия растит. сырья. 2011. № 3. – С. 183-192.
9. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. // Тара и упаковка. 2011. № 1. – С. 35-39.
10. Добош А.Ю., Антонова В.С., Осовская И.И. //Научно-образоват. журн. для студентов и преподавателей «StudNet» 2020. № 7. – С. 179-183.
11. Осовская И.И., Антонова В.С. и др. Пат. на изобр. 2755985 С1, 23.09.2021. Способ получения распушенной целлюлозы.
12. Добош А.Ю., Антонова В.С., Осовская И.И. /В кн. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах. Тез. докл. Междунар. научн. конф. – СПб, 2020. – С. 39-40.
13. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 231 с.
14. ГОСТ 13525.1-68 Бумага и картон. Метод определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении.