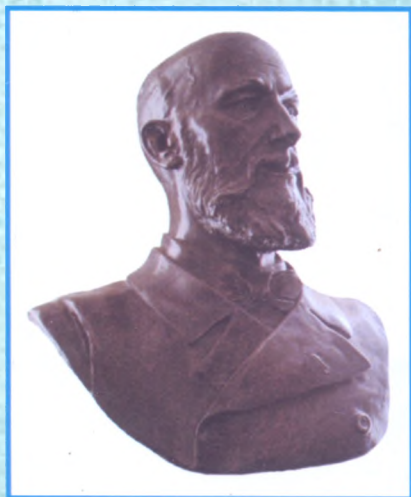


Бутлеровские сообщения



2023. Том 76. №10-12

ISSN 2074-0212

русская язычная печатная
версия с 2009 года

Международная версия нашего журнала с 2021 года
преобразована в три независимых Online журнала:

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

International Edition in English from 2009 (Print):
Butlerov Communications



ISSN 2074-0948

Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом

© Осовская*⁺ Ираида Ивановна, Антонова Вероника Сергеевна

Высшая школа технологий и энергетики. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. ул. Ивана Черных, 4. г. Санкт-Петербург, 198095. Россия.

Тел.: +7 (921) 780-18-14. E-mail: iraosov@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: целлюлоза, влажность, сорбция, калориметрия, ферментативный гидролиз, аэродинамический способ, волокна, диспергирование, впитывающая способность, капиллярная впитываемость.

Аннотация

В работе представлен анализ получения распушенного целлюлозного материала – компонента в производстве гигиенических изделий разового пользования. Впервые для этих целей используется альтернативная технология разделения целлюлозы на отдельные волокна в воздушном потоке в диспергаторе (аэродинамический способ).

Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств использовали методы статической сорбции паров воды, вискозиметрию, pH-метрию. Определение кинематической вязкости проводили на вискозиметре ВПЖ-2. В работе обсуждается влияние влажности целлюлозы и ферментативного гидролиза на стадию подготовки целлюлозы к диспергированию. Для установления минимального содержания воды перед роспуском на волокна проводилось термохимическое исследование влияния влажности образца на энтальпии взаимодействия с водой сульфатной беленой целлюлозы лиственных и хвойных пород древесины. Атермический характер гидратации, начиная с определенной влажности, объясняется изменением механизма взаимодействия воды с целлюлозой. При влажности больше 20%, связывание молекул воды происходит не за счет сил межмолекулярного взаимодействия, а за счет сил капиллярной конденсации. Выявлено влияние концентрации фермента и времени обработки ферментом на степень полимеризации целлюлозы. Показано влияние ферментативного гидролиза на фракционный состав волокон и изменение средней степени полимеризации. Впервые получены оптимальные условия ферментативного гидролиза на стадии подготовки волокна. Экспериментальными данными установлена возможность использования целлюлозы не только хвойных, но и более дешевой целлюлозы лиственных пород древесины.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Осовская И.И., Антонова В.С. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.76. №10. С.111-118. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Осовская И.И., Антонова В.С. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом. *Бутлеровские сообщения* С. 2023. Т.6. №4. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111/ROI-jbc-RC/23-6-4-7

Введение

Мировой объем производства распушенной целлюлозы оценивается в 4.7 млн. тонн. Рынок распушенной целлюлозы характеризуется ограниченным количеством фирм – не более 25 в мире. Свыше 80% производственных мощностей сконцентрировано в США, где расположены 15 целлюлозных фабрик восьми крупнейших производителей в мире. Несколько производителей расположены в Западной Европе, однако их совокупная доля в общем объеме производства не превышает 7.5% [1].

Традиционный мокрый способ получения распушенного материала является влаго – и энергозатратным. Сегодня многие инновационные технологии находятся за пределами традиционных способов получения продуктов из целлюлозного материала. Можно отметить множество работ научных коллективов по совершенствованию и удешевлению способов получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования [2-4]. В США распушенную целлюлозу (флафф-целлюлозу) обычно получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны. Важные требования для получения флафф-целлюлозы – это впитывающая способность, химическая чистота, pH водной вытяжки, зольность.

Несмотря на то, что в России представлен весь спектр гигиенических средств, главным образом, за счет зарубежных производителей, в целом импортная продукция из флафф-целлюлозы господствует на российском рынке. Причем доля зарубежных производителей является подавляющей не только в высоких ценовых категориях, но и в самых дешевых.

Сухой способ (аэродинамический) начал развиваться лишь в последние годы. Получение бумаги этим способом из древесных целлюлозных волокон является перспективным в силу ряда преимуществ в сравнении с «мокрым» традиционным [2, 5-7]. Разделение целлюлозы на волокна в воздушном потоке обеспечивает снижение расхода воды, энергии, необходимой на транспортировку и очистку волокнистой массы, способствует снижению металлоемкости оборудования. Необходимо отметить, что недостатком сухого способа диспергирования, является снижение физико-механических свойств волокнистого материала, что ограничивает его применение для получения бумаги высокой прочности [8]. Однако снижение прочности санитарно-гигиенических изделий разового пользования не является столь значимой величиной, как для бумаг. В настоящей работе, используя аэродинамический способ впервые показана возможность получения распушенной целлюлозы для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили представительные образцы сульфатной бленной целлюлозы из лиственных и хвойных пород древесины Архангельского ЦБК. Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств использовали вискозиметрию, метод статической сорбции паров воды, pH-метрию. Определение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0.54 мм, константа вискозиметра 0.03 мм.с). Определение pH растворов определяли на лабораторном иономере И-160МИ с точностью ± 0.01 ед.pH.

Метод определения влажности целлюлозы.

Влажность определяют по формуле:

$$W = \frac{m_o - m_{a.c.o.}}{m_o} \cdot 100, \%, \text{ где:}$$

W – влажность, %;

m_o – масса воздушно-сухого образца до сушки, г.

$m_{a.c.o.}$ – масса абсолютно-сухого образца после сушки, г.

Гидрофильные свойства целлюлозы оценивали статическим методом сорбции. Погрешность измерений – 5% [9]. Навески абсолютно-сухих образцов целлюлозы загружали в сетчатые карманы, которые крепились в герметически закрытых ёмкостях с водными растворами насыщенных солей (CaCl_2 –0.32, NaBr –0.65, KCl –0.84, K_2SO_4 –0.975). Для более быстрого достижения равновесной сорбции образцы целлюлозы подвергались обдувке воздухом. После установления равновесия целлюлозу извлекают, сушат до абсолютно-сухого состояния при температуре 105°C, вычисляют влагосодержание целлюлозы по формуле.

$$A = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100, \%,$$

где: A – влагосодержание целлюлозы, %;

$m_{\text{вл}}$ – масса навески при данной относительной влажности, г;

$m_{\text{сух}}$ – масса навески абсолютно-сухой целлюлозы, г.

Теплоты смачивания измерены на калориметре с изотермической оболочкой. Погрешность измерений – 2% [9].

Метод определения содержания альфа-целлюлозы. Навеску целлюлозы заливают 17.5% раствором NaOH. Мерсеризацию проводят при температуре 25 °C в течение 30 мин. при постоянном перемешивании. Полученную целлюлозную массу переносят на фильтр Шотта, промывают дистиллированной водой. Остаток альфа-целлюлозы сушат при 105 °C в течение 3 часов. Массовую долю альфа-целлюлозы ($A, \%$) определяют по формуле:

$$A = \frac{m_1}{m_2(100-W)} \cdot 100, \%, \text{ где:}$$

m_1 – масса абсолютно-сухого образца после мерсеризации, г;
 m_2 – масса абсолютно-сухого образца до мерсеризации, г;
 W – влажность образца, %.

Содержание лигнина и белизна были изложены в паспорте производителя.

Содержание смолы определяли экстрагированием в дихлорэтано в аппарате Сокслета в течение 4 часов с последующим высушиванием и определением экстрактивных веществ.

Характеристика исследуемых целлюлоз представлена в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика исследуемых целлюлоз

Целлюлоза	Содержание, % масс.			Зольность, %	Белизна, % ISO
	α-Целлюлоза	Лигнин	Смолы и жиры		
Лиственная	90.2	следы	0.2	0.4	89
Хвойная	88.9	следы	0.2	0.5	86

Получение волокон «сухим» способом. Получение распушенной целлюлозы для сангигиенических изделий разового пользования состоит из следующих стадий: древесную целлюлозу, состоящую из лиственных / хвойных пород древесины, отбеленных по бесхлорной технологии (89.5% ISO) подвергают обработке ферментом BANZYME-L90 при оптимальных условиях концентрации, температуры и расхода фермента, сушат до влажности 45-50%. Роспуск целлюлозы на отдельные волокна осуществляли аэродинамическим способом в лабораторном диспергаторе типа молотковой мельницы, в котором процесс перемешивания и разделения аэрозвеси волокон осуществляется путем вращения лопаток ротора со скоростью 30 м/с с одновременным формированием однородного потока аэрозвеси целлюлозных волокон и поступлением его по массоподающему каналу на формующую сетку в виде распушенного слоя, который далее подвергали прессованию и сушке при температуре 105 °С до постоянной влажности 5%.

Ферментативный гидролиз. В работе до диспергирования для максимального сохранения целостности волокна при разделении на отдельные волокна проведена ферментативная обработка. В качестве фермента использовали коммерческий препарат BANZYME-L90, хорошо зарекомендовавший себя при разных технологиях размола [4]. BANZYME-L90 является целлюлазным ферментным препаратом, произведенным с использованием генетически модифицированных штаммов *Trichoderma reesei*. Основными активными веществами являются эндо-1,4-β-D-глюканаза и целлобиогидролаза. Ферментный препарат был разбавлен в 100 раз. Гидролиз проводили при температуре 50 °С, времени воздействия 10-15 мин., с расходом фермента 0.05-0.3 г/кг целлюлозы. После гидролиза целлюлозу сушили до необходимой влажности. В работе дисперсный состав целлюлозных волокон определяли на аппарате «Пентактон» [10], погрешность измерений не превышала 5%. Впитывающая способность распушенного слоя определяется массой воды, поглощаемой 1 г абсолютно-сухой целлюлозы [11]. Испытание капиллярной впитываемости проводится погружением полоски в воду на 10-15 мм [12].

Результаты и их обсуждение

Как показано в методической части, для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод равновесной сорбции. Изотермы сорбции представлены на рис. 1. Сорбция паров воды при относительном давлении насыщенного пара $p/p_0 = 0.975$ увеличивается с 0.31 до 0.38 г H₂O/г а.с.ц., при более длительном гидролизе поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается.

Для установления минимального количества воды перед роспуском на волокна проводилось термохимическое исследование влияния влажности образца на энтальпии взаимодействия с водой сульфатной беленой целлюлозы лиственных и хвойных пород древесины.

Значительное поглощение воды целлюлозой влагосодержанием 0-5% в зависимости от природы волокна объясняется быстрым связыванием воды реакционно-способными гидроксильными группами, не вовлеченными в прочную водородную связь. Первые молекулы воды образуют водородные связи с легко доступными ОН-группами с большим выделением тепла, при этом уменьшается количество гидроксильных групп, находящихся в реакционно-активном состоянии. На рис. 2. наблюдается плавное уменьшение ΔН. При влажности больше 20% меняется механизм взаимодействия воды с целлюлозой – гидратация молекул воды происходит не за счет сил межмолекулярного взаимодействия, а за счет сил капиллярной конденсации.

Критическую концентрацию воды (Ск), соответствующую полному насыщению функциональных групп необходимо учитывать на всех стадиях получения распушенной целлюлозы. В

частности, при роспуске бумаги в аэродинамической трубе при влажности меньшей критической будет иметь место образование хрупких волокон ввиду включения свободных функциональных групп во внутриволоконную связь. При влажности много больше S_k на поверхности волокна образуется пленка воды, препятствующая разделению целлюлозы на отдельные волокна. Исследования показали, что оптимальная влажность при роспуске волокна составляет 40-50%. Однако при этом, как показано далее доля мелких волокон велика. Для получения санитарно-гигиенических изделий необходимо обеспечить хорошую гидратацию, которая свойственна длинным волокна, обладающих большей гибкостью, пластичностью и водоудержанием. Укорочение волокон приводит к деструкции и появлению дополнительных активных функциональных групп, способствующих при дальнейшей сушке к образованию прочных водородных связей, понижающих впитывающую способность распушенного материала. В связи с этим в работе перед диспергированием для сохранения целостности волокна до разделения на отдельные волокна проводили обработку ферментом. Влияние ферментативного гидролиза контролировали по изменению фракционного состава волокон и измерению степени полимеризации целлюлозы. Степень полимеризации определяли при 298К вискозиметрическим методом. В качестве растворителя использовали железовиннонатриевый комплекс [13]. На рис. 3, 4 показано влияние концентрации фермента (рис. 3) и времени обработки ферментом (рис. 4) на степень полимеризации целлюлозы. Ферментативный гидролиз в зависимости от концентрации и времени воздействия на целлюлозное волокно сначала оголяет фибриллы целлюлозы, мало изменяя при этом степень полимеризации (рис. 3), при дальнейшей обработке начинается деструкция макромолекул (рис. 4).

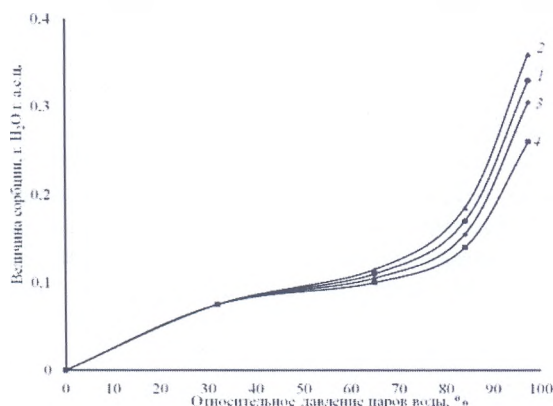


Рис. 1. Изотермы сорбции. 1 – Исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после ферментативного гидролиза ($\tau = 10$ мин.); 3 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 15$ мин.); 4 – целлюлоза после гидролиза ($\tau = 20$ мин.).

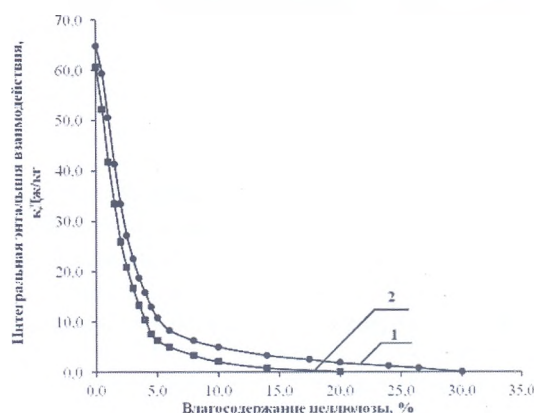


Рис. 2. Зависимость интегральных энтальпий взаимодействия целлюлозы от влажности. 1 – Лиственная целлюлоза; 2 – хвойная целлюлоза.

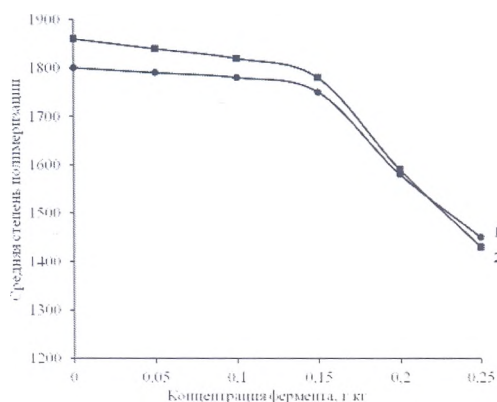


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации исходных образцов до диспергирования от концентрации фермента. 1 – Лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза.

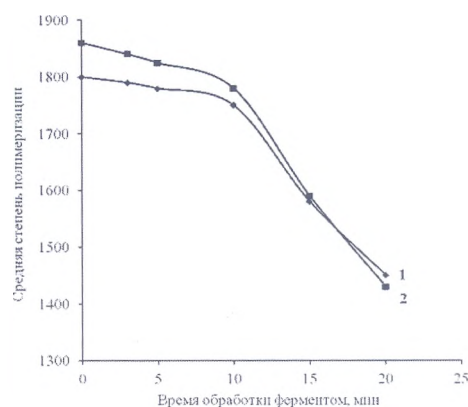


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации образцов до диспергирования от времени обработки ферментом. 1 – Лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза.

Как видно из рис. 5, при концентрации фермента BANZYME L90 0.15г/кг целлюлозы, диспергирование происходит за 7.3 с. (кривая 1), целлюлозы, необработанной ферментом за 15 с.

(кривая 2). Сокращение времени «размола» почти в 2 раза способствует сохранению влажности на уровне 32.5% для обработанной целлюлозы и 22.7% для необработанной (рис. 6). Уменьшение времени диспергирования при сохранении влажности позволяет обеспечить целостность целлюлозного волокон. Увеличение концентрации фермента больше 0.15 г/кг целлюлозы приводит к снижению средней степени полимеризации, образованию при этом активных функциональных групп, способных к связеобразованию, повышающих время разделения на волокна.

Причем в отличие от результатов, опубликованных в работе [14] для получения распушенной целлюлозы может быть использована и целлюлоза лиственных пород древесины.

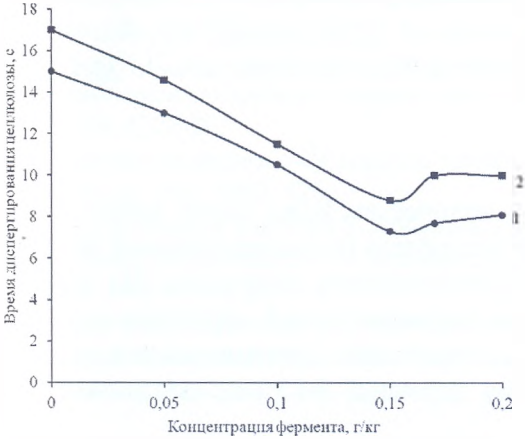


Рис. 5. Зависимость времени роспуска целлюлозы от концентрации фермента. 1 – Лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза.

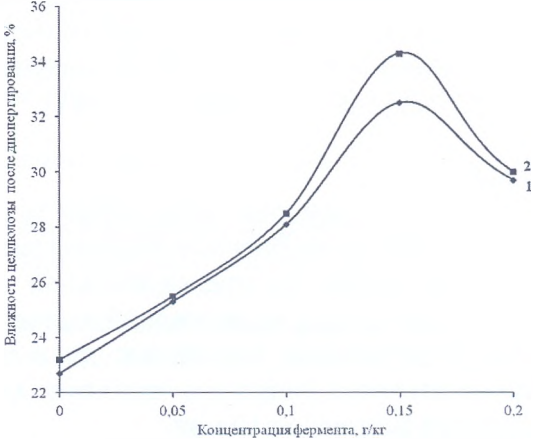


Рис. 6. Влияние концентрации фермента на влажность целлюлозы после диспергирования. 1 – Лиственная целлюлоза, 2 – хвойная целлюлоза.

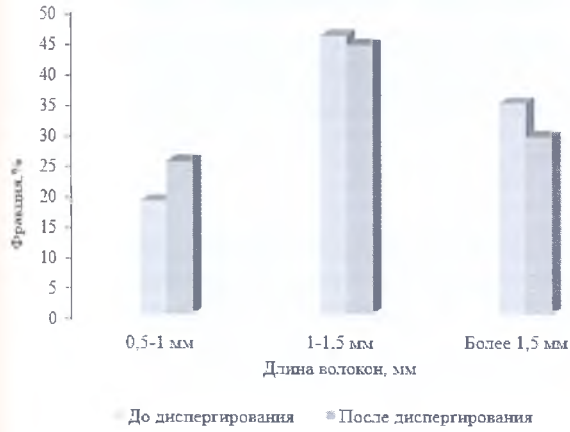


Рис. 7. Диаграмма распределения волокон лиственной целлюлозы по размерам

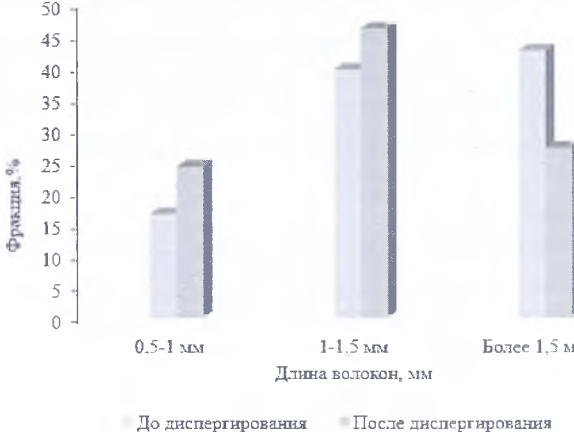


Рис. 8. Диаграмма распределения волокон хвойной целлюлозы по размерам

Табл. 2. Свойства распушенной целлюлозы и бумаги

Показатели	Лиственная целлюлоза		Хвойная целлюлоза	
	Необработанная	Обработанная ферментом при оптимальных условиях	Необработанная	Обработанная ферментом при оптимальных условиях
Впитывающая способность, г/г ГОСТ 12604-77	14.3	19.6	13.8	18.4
Капиллярная впитываемость, мм ГОСТ 12602-93	37	45	34	41
pH водной вытяжки	5.0-7.0	5.0-7.0	5.0-7.0	5.0-7.0

Влияние ферментативного гидролиза на фракционный состав по длине волокон представлены на рис. 7, 8. Содержание длинных волокон более 1.5 мм целлюлозы составляет 35% для лиственных и 43% для хвойных пород древесины. После диспергирования содержание

длинных волокон более 1.5 мм составляет 32% для лиственной целлюлозы и 28% для хвойных. Более короткие волокна лиственной целлюлозы предпочтительнее, так как в меньшей степени подвержены укорочению при диспергировании [15].

Одним из необходимых свойств распушенной целлюлозы для санитарно-гигиенических изделий является впитывающая способность и капиллярная впитываемость воды (табл. 2).

Как видно из табл. 1, 2 распушенная целлюлоза имеет необходимую впитывающую способность, капиллярную впитываемость, нейтральный pH водной вытяжки, что обеспечивает использование ее в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в электронном журнале *Butlerov Communications C* [16]. Русскоязычная версия данной статьи опубликована также в электронном журнале *Бутлеровские сообщения C* [17].

Выводы

1. Методом калориметрии установлено минимальное количество воды перед роспуском целлюлозы на волокна. Впервые получена распушенная целлюлоза по альтернативной технологии с использованием на предварительной стадии ферментативного гидролиза. На основании физико-химических исследований выявлены условия ферментативной обработки сульфатной белёной целлюлозы лиственных и хвойных пород древесины. Оптимальными условиями ферментативного гидролиза являются: концентрация фермента 0.15 г/кг целлюлозы, время обработки ферментом 10 мин.
2. Обработка целлюлозы ферментом BANZYME L90 при оптимальных условиях позволяет снизить время роспуска целлюлозы на волокна в 2 раза, что сохраняет волокнистую структуру распушенного слоя, целостность и прочность целлюлозного волокна. В указанных режимах получена распушенная целлюлоза, которая по показателям впитывающей способности и капиллярной впитываемости, может быть использована в композиции для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования. В результате экспериментальных исследований стало возможным использование целлюлозы не только хвойных, но и более дешевой целлюлозы лиственных пород древесины.

Литература

- [1] Спасенников М.Н., Житнюк В.А., Шипигусев А.А., Былинцева Г.Ф., Белкина Е.В. Инновационный подход к использованию энзимов при производстве целлюлозы высокого выхода. *Материалы III Всероссийской отраслевой научно-практической конференции «Перспективы развития техники и технологии в ЦБП»*. Пермь. **2015**. С.33-37.
- [2] Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. *Санкт-Петербург: СПбГТУРП*. **2011**. 56с.
- [3] Технология целлюлозно-бумажного производства. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч.3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. *Санкт-Петербург*. **2012**. Т.3. 294с.
- [4] Аким Э.Л., Абрамов И.Н., Коваленко М.В., Сазонова Н.А. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы. *Целлюлоза. Бумага. Картон*. **2012**. №6. С.38-44.
- [5] Мидуков Н.П., Ефрекина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон методом аэродинамического формования. *Химические волокна*. **2017**. №1. С.22-26.
- [6] N.P. Midukov, A.S. Smolin, V.S. Kurov, T. Schrinner, H. Grossmann. Development and testing of new structure of three-layers test liner cardboard. *Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme "Michail Lomonosov" und "Immanuel Kant III" 2012/2013*. Moscow. **2013**. P.53-56. (Russian)
- [7] N.P. Midukov, T. Schrinner, H. Grossmann, A.S. Smolin, V.S. Kurov. Effect of virgin fiber content on strength and stiffness characteristics of a three-layer testliner. *BioResources*. **2015**. Vol.10. No.1. P.1747-1756.
- [8] T. Schrinner, T. Gailat, H. Grossmann, G. Malinovskaya. Dry and semi-dry paper and cardboard production. *Professional Papermaking*. **2016**. No.2. P.36-42.

- [9] Осовская И.И., Байкова В.С., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы. *Химия растительного сырья*. **2015**. №1. С.175-180.
- [10] *ГОСТ 7500-85*. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну. Дата актуализации: 01.07.2023 г.
- [11] *ГОСТ 12604-77*. Бумага. Метод определения впитываемости при полном погружении. Дата актуализации: 01.01.2023 г.
- [12] *ГОСТ 12602-93*. Бумага и картон. Определение капиллярной впитываемости. Метод Клемма. Дата актуализации: 01.01.2021 г.
- [13] Осовская, И.И., Антонова В.С. Практическая вискозиметрия [Текст]: учеб. Пособие. М-во образования и науки РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. *Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД*. **2018**. 78с.
- [14] 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*. **2017**. №1. С.22-26.
- [15] Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3-х томах. *Санкт-Петербург: ЛТА*. **2002**. 425с.
- [16] Iraidia I. Osovskaya, Veronika S. Antonova. Physical and chemical properties of fluff cellulose obtained by aerodynamic method. *Butlerov Communications C*. **2023**. Vol.6. No.4. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111/ROI-jbc-C/23-6-4-7
- [17] Осовская И.И., Антонова В.С. Физико-химические свойства распушенной целлюлозы, полученной аэродинамическим методом. *Бутлеровские сообщения C*. **2023**. Т.6. №4. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-10-111/ROI-jbc-RC/23-6-4-7