

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 541.64:547.458.82

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

А.М. Бочек**, И.В. Серов*, Н.П. Новоселов*,
Н.М. Забивалова**, В.К. Лаврентьев**,
Е.Н. Власова**, Б.З. Волчек**

(*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна;

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург)

Изучена растворимость древесной целлюлозы разной молекулярной массы в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины при варьировании температуры, состава растворителей и последовательности стадий процесса растворения. Показано, что в раствор переходит целлюлоза со средней СП до 500-600. При выдерживании растворов при 20 °С в течение 2 сут в них происходит образование физических термообратимых гелей. Методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции изучена структурная организация полученных из растворов гидратцеллюлозных пленок.

Одной из актуальных проблем в области химии и физикохимии природных полимеров является разработка экологически чистых и безвредных для человека технологий переработки целлюлозы в готовые изделия. Применявшийся до середины 80-х годов XX в. способ получения гидратцеллюлозных волокон из ксантогената целлюлозы связан с использованием сероуглерода, который весьма токсичен.

В настоящее время наряду с вискозным процессом для производства гидратцеллюлозных волокон используется технология с применением в качестве растворителя целлюлозы метилморфолин-N-оксида (ММО-процесс) [1, 2]. В последнее десятилетие много публикаций посвящено изучению свойств растворов в ионных жидкостях, в которых растворяются природные и синтетические полимеры, что открывает перспективу получения композитных пленок и волокон с новыми функциональными свойствами [3-5]. Возможность использования ионных жидкостей в промышленных масштабах ограничивается их стоимостью.

На сегодняшний день по-прежнему актуальным вопросом остается поиск относительно дешевых, экологически безопасных и приемлемых в технологическом смысле растворителей целлюлозы. Много публикаций посвящено изучению растворения целлюло-

зы в водных растворах NaOH с добавками мочевины, тиомочевины и полиэтиленгликоля, но без применения сероуглерода.

Процесс растворения целлюлозы в водном растворе NaOH, в отличие от вискозного процесса, протекает при охлаждении (вплоть до замораживания). На растворимость целлюлозы оказывает влияние ее молекулярная масса, степень кристалличности и полиморфная форма, а также присутствие примесей [6, 7]. Растворы целлюлозы в водном растворе NaOH с концентрацией полимера до 5% (масс.) пригодны для формования из них гидратцеллюлозных пленок, но такая концентрация раствора является низкой для получения волокон.

С целью улучшения растворяющей способности водных растворов NaOH по отношению к целлюлозе были предложены трехкомпонентные системы (вода/NaOH/добавка), в которых в качестве добавки используются мочевины, тиомочевины и полиэтиленгликоль [8]. Кроме того, предложено использовать и четырехкомпонентные системы типа вода/NaOH/мочевина/тиомочевина [9]. Введение в рабочую смесь перечисленных добавок позволило получить растворы целлюлозы с концентрацией до 7.3% (масс.) [10], из которых сформованы волокна [11]. По данным работы [12], целлюлоза хорошо растворяется в водной смеси при соотношении компонентов NaOH/мочевина 7/15% (масс.). При замене мочевины на тиомочевину оптимальной считается смесь NaOH/тиомоче-

E-mail: abochek@mail.ru (Бочек Александр Михайлович).

вина в соотношении 9.5/4.5% [10]. В случае смеси NaOH/мочевина/тиомочевина отношение компонентов составляет 8/8.5/6.5% [9]. В разных работах описаны различные температурные условия процесса растворения и последовательность стадий процесса приготовления растворов [8-14].

Отметим, что такие растворяющие системы относительно дешевы и для процесса приготовления рабочих растворов целлюлозы и формования из них волокон и пленок может использоваться то же технологическое оборудование, что и в вязком процессе, но без применения сероуглерода. Описанные в научной литературе разные температурные условия растворения целлюлозы в водно-щелочных средах, последовательность стадий приготовления растворов полисахарида и продолжительности процессов указывают на необходимость дополнительных исследований по поиску оптимальных условий приготовления растворов целлюлозы.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование условий растворения целлюлозы в водно-щелочных средах с добавками мочевины и тиомочевины, а также структурной организации сформованных пленок.

Объектами исследования являлись промышленные образцы древесной беленой целлюлозы со степенью полимеризации (СП) 250, 500, 750 и 900. СП полисахарида определяли вискозиметрическим методом по вязкости ее растворов в кадоксене с использованием уравнения Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = 7.0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{СП}^{0.9}$ [15].

Для растворения целлюлозы использовали две водно-щелочные смеси разного состава: смесь, содержащую 7% (масс.) NaOH и 12% мочевины (М) [12] и смесь с 8% NaOH, 8% М и 6.5% тиомочевины (ТМ) [9]. Для приготовления смесей использовали дистиллированную воду, NaOH марки хч, а М и ТМ — со степенью очистки марки ч.

Растворимость целлюлозы изучали в пересчете на 1%-ные (масс.) растворы. Образцы полимера предварительно сушили при 105 °С до постоянной массы. Растворы готовили следующими способами.

1. Навеску целлюлозы (0.5 г) помещали в предварительно охлажденный до -12.5 °С растворитель (49.5 г) и интенсивно перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

2. Навеску целлюлозы (0.5 г) помещали в 49.5 г растворителя и интенсивно механи-

чески перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего выдерживали при -12.5 °С в течение 12 ч. Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

3. Навеску целлюлозы помещали в водный раствор NaOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем в систему добавляли расчетное количество М и ТМ, перемешивали 1 ч и выдерживали при -12.5 °С в течение 12 ч. После этого раствор снова перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

4. Навеску целлюлозы помещали в растворитель, перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5 ч, обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин, после чего выдерживали при -12.5 °С 12 ч. Затем раствор перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

5. Навеску целлюлозы помещали в растворитель, перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5 ч, затем быстро охлаждали жидким азотом до -25 °С и выдерживали 0.5 ч. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

6. Навеску целлюлозы помещали в растворитель, перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5 ч, затем быстро охлаждали жидким азотом до -25 °С, после чего выдерживали при -12.5 °С 12 ч. Далее раствор перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20 °С.

После растворения все растворы центрифугировали в течение 0.5 ч при 4500 об/мин для отделения нерастворившейся части целлюлозы. Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции ($\text{pH} = 7$) промывных вод (контроль по индикаторной бумаге с фенолфталеином), затем сушили при 105 °С до постоянной массы. Из раствора целлюлозу осаждали путем добавления 5%-ного раствора серной кислоты, осадок также промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили при 105 °С до постоянной массы. Растворимость целлюлозы (S , %) рассчитывали по формуле

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100,$$

где M_1 — масса навески целлюлозы; M_2 — масса нерастворившейся целлюлозы.

Растворимость целлюлозы при разных способах приготовления растворов и степень полимеризации полисахарида, перешедшего в раствор, и нерастворившегося остатка

№ способа	СП целлюлозы	Состав растворителя	Растворимость, %	СП Р/НР*
1	250	7% NaOH / 12% М	98	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	95	—
	900	7% NaOH / 12% М	25	230/1150
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	25	245/1160
2	250	7% NaOH / 12% М	100	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	100	—
	750	7% NaOH / 12% М	35	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	35	—
	900	7% NaOH / 12% М	До 35	275/1140
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	30	330/1240
3	250	7% NaOH / 12% М	95	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	65	—
	900	7% NaOH / 12% М	40	255/1165
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	30	275/1190
4	900	7% NaOH / 12% М	45	270/1230
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	40	320/1250
5	250	7% NaOH / 12% М	85	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	До 85	—
	750	7% NaOH / 12% М	60	—
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	80	—
	900	7% NaOH / 12% М	> 50	440/1020
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	70	550/1070
6	900	7% NaOH / 12% М	50	390/1100
		8% NaOH / 8% М / 6.5% ТМ	40	410/1120

*СП Р/НР – степень полимеризации целлюлозы, растворившейся и нерастворившейся (и нерастворившийся остаток).

Обработку растворов ультразвуком проводили на ультразвуковом диспергаторе ИЛ 100-6 (Россия) при комнатной температуре.

Гидратцеллюлозные пленки получали способом мокрого формования путем отливки раствора при 20 °С через фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины, которые затем погружали в осадительную ванну. В качестве осадительной ванны использовали водный 5%-ный (масс.) раствор сульфата натрия. Сформованные пленки отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН = 7).

Для изучения структурной организации пленок использовали методы рентгеноструктурного анализа и Фурье-ИК-спектроскопии. ИК-спектры пленок снимали на спектрометре «Vertex-70» фирмы «Bruker» с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения «Pike». Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке «Дрон-2.0». Использовалось излучение CuK_α , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок тол-

щиной 1-2 мм. В случае исходной целлюлозы готовили из порошка полимера подпрессованную таблетку. Съемка проводилась в режиме «на просвет».

В таблице представлены результаты изучения растворимости древесной целлюлозы в водно-щелочных смесях с добавками М и ТМ. Целлюлоза с СП 250 фактически полностью растворяется при подготовке первыми тремя способами. Это хорошо согласуется с данными других авторов [7, 9]. В случае быстрого замораживания раствора до -25 °С, без выдерживания системы при пониженной температуре в течение длительного времени (способ 5), растворимость целлюлозы составила 85%. Вероятно, стадия выдерживания растворителя с целлюлозой при низкой температуре (например, -12 °С), является важной. Полагаем, что на этой стадии протекает дальнейшая диффузия компонентов смешанного растворителя в кристаллиты волокон целлюлозы, а скорость диффузии молекул растворителя весьма замедлена вследствие низкой температуры.

При переходе к целлюлозе с большей СП (750 и 900) наблюдается только частичная

растворимость и проявляется влияние стадии выдерживания смеси при пониженной температуре. Так, при быстром растворении целлюлозы в предварительно охлажденном до $-12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворителе (способ 1) в раствор переходит 25% полимера. При выдерживании целлюлозы в комплексном растворителе в течение 12 ч при этой же температуре (способ 2) происходит повышение растворимости целлюлозы до 35%. В случае предварительного диспергирования целлюлозы ультразвуком с последующим выдерживанием раствора при $-12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч (способ 4) растворимость полисахарида повышается еще на 5–10%, до 40–45%. Отметим, что последовательное введение в суспензию целлюлозы в водном растворе NaOH других компонентов (М или ТМ, способ 3) не привело к существенному повышению растворимости целлюлозы в сравнении со способом 2. Наибольшая растворимость целлюлозы с СП 900 достигается при замораживании смесей до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (способ 5), а последующее выдерживание смеси при пониженной температуре в течение 12 ч (способ 6) не приводит к повышению растворимости полисахарида.

В работе [9] показано, что растворимость целлюлозы в тройной смеси NaOH/М/ТМ больше, чем в двойных NaOH/М или NaOH/ТМ. В настоящих экспериментах явно выраженного улучшения растворимости целлюлозы при переходе от двойной к тройной системе не наблюдается.

Поскольку у всех образцов использовавшейся целлюлозы разное молекулярно-массовое распределение, были установлены значения СП полисахарида, перешедшего в раствор и нерастворившегося. Видно, что в раствор переходит целлюлоза со средней СП до 550 (способ 5). Другие авторы показали, что в зависимости от условий растворения и компонентного состава смесей в раствор переходит целлюлоза с СП до 500–800 [10, 12, 16–18]. Целлюлоза с СП до 700–800 обычно используется и в вязком процессе производства гидратцеллюлозных волокон. Анализ представленных в таблице данных показывает, что оптимальными условиями растворения целлюлозы являются способы 5 и 6 с замораживанием смесей до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Но, с точки зрения технологии и энергозатрат на производстве, эти способы могут быть и самыми энергоемкими. Аналогично, введение

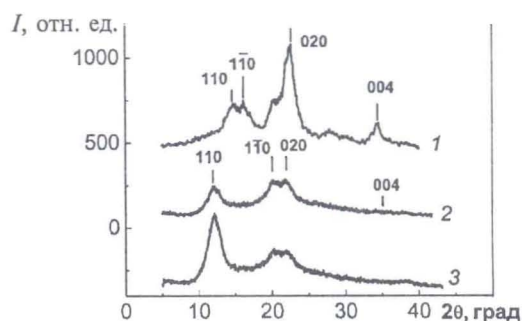


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы исходной целлюлозы (1) и гидратцеллюлозных пленок, сформированных из растворов целлюлозы в NaOH/М, приготовленных без применения ультразвука (2) и с обработкой ультразвуком в течение 2 мин (3).

ступени обработки растворов ультразвуком (способ 4), хотя и приводит к повышению растворимости, но требует дополнительного оборудования.

Исходя из сказанного выше, на наш взгляд, оптимальным является способ 2. По этому способу была полностью растворена целлюлоза с СП 500 и получены растворы с концентрацией от 1 до 5% (масс.). Целлюлозу с такой СП получили путем гидролиза целлюлозы с СП 900 по методике, описанной в работе [19]. После выдерживания раствора целлюлозы при $-12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч в нем визуально наблюдается небольшая мутность. После дополнительной обработки раствора ультразвуком в течение 2 мин и последующего интенсивного перемешивания при постепенном повышении температуры до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приготовленные растворы были совершенно прозрачными, и с такими растворами проводились дальнейшие исследования. Отметим, что при выдерживании всех полученных растворов при комнатной температуре в течение 2 сут отмечается образование физических термообратимых гелей.

Из полученных растворов способом мокрого формования получены прозрачные гидратцеллюлозные пленки и исследована их структурная организация. Как и следовало ожидать, по результатам рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии, в пленках наблюдается полиморфная структура Ц II.

На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы исходной целлюлозы, а также гидратцеллюлозных пленок, полученных из вод-

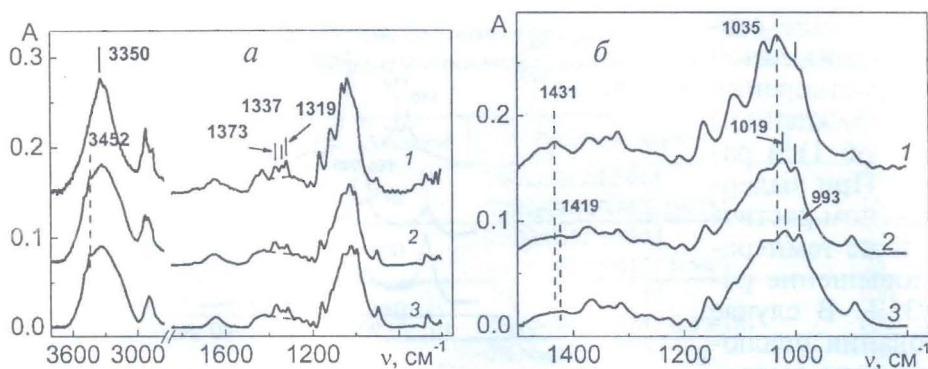


Рис. 2. Обзорные ИК-спектры исходной целлюлозы (1), промышленной гидратцеллюлозной пленки (2) и полученной из водно-щелочного раствора в NaOH/M (3) (а) и ИК-спектры в области 800–1500 см^{-1} (б).

но-щелочных растворов, приготовленных двумя способами — без обработки ультразвуком и с ее использованием в течение 2 мин.

На рентгенодифрактограмме исходной целлюлозы наблюдаются типичные рефлексы, характерные для полиморфной структуры Ц I при $2\theta = 14.5, 16.5, 22.4$ и 34.5° , относящиеся к плоскостям [110], $[\bar{1}\bar{1}0]$, [020] и [004] соответственно (рис.2, кривая 1) [20]. На рентгенодифрактограммах гидратцеллюлозных пленок, полученных из изученных растворов, присутствуют характерные рефлексы полиморфной структуры Ц II при $2\theta = 12, 20$ и 22° , относящиеся к плоскостям [110], и [020] соответственно (кривые 2 и 3). Подобная картина наблюдалась для гидратцеллюлозных пленок, регенерированных из раствора целлюлозы в щелочи [6], и волокон, полученных из водно-щелочных растворов с добавками мочевины и тиомочевины [11, 21, 22]. Отметим, что на рентгенодифрактограмме пленки, полученной из раствора целлюлозы после его обработки ультразвуком, наблюдается большой по интенсивности рефлекс при $2\theta = 12^\circ$. Это может быть связано с ориентационными явлениями в процессе сушки пленок.

Анализ ИК-спектров (рис.2) исходной целлюлозы и гидратцеллюлозных пленок показывает, что спектр гидратцеллюлозной пленки, регенерированной из водно-щелочного раствора, идентичен ИК-спектру промышленной гидратцеллюлозной пленки. Для природной целлюлозы (Ц I) характерны следующие полосы поглощения: широкая полоса в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, относящаяся к свободным и связанным внутри- и межмолекулярными водородными связями группам OH, полоса в области 2900 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям групп CH, а также ряд полос поглощения в области $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис.2, а) [23, 24].

Переход целлюлозы из полиморфной формы Ц I в полиморфную форму Ц II сопровождается изменением формы полос поглощения в области групп OH, где наряду с полосой при 3350 см^{-1} появляется полоса при 3452 см^{-1} , и в области 2900 см^{-1} . Изменяется также интенсивность полос поглощения при $1373, 1337$ и 1319 см^{-1} (рис.2, а) [23].

Более наглядными и чувствительными к полиморфному переходу являются полосы поглощения групп CH_2 (сдвиг от 1431 к 1419 см^{-1}), а также C—O у атома C_6 (смещение полосы от 1035 до 1019 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы поглощения при 993 см^{-1}) (рис.2, б) [23, 24]. Данные ИК-спектроскопии находятся в хорошем согласии с результатами рентгеноструктурного анализа.

— Изучены условия растворения древесной целлюлозы в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины. В исследованных системах полностью растворяется целлюлоза со средней СП до $500\text{--}600$. При выдерживании растворов при 20°C в течение 2 сут в них происходит образование физических термообратимых гелей.

— Из растворов способом мокрого формования получены гидратцеллюлозные пленки. С помощью методов Фурье-ИК-спектроскопии и рентгеновского рассеяния установлено образование полиморфной формы Ц II.

Библиографический список

1. Golova L.K., Makarov I.S.e.a. // Polymer Sci. Ser. A. V.52. № 11. — P.1209.
2. Perepelkin K. E. // Fibre Chemistry. 2007. V.39. № 2. — P.163.
3. Swatloski R.P., Spear S.K.e.a. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V.124. № 18. — P.4974.
4. Wu Y., Sasaki T.e.a. // Polymer. 2008. V.49. № 9. — P.2321.

5. Bocek A.M., Murav'ev A.A. *e.a.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V.85. № 11. — P.1718.
6. Isogai A. // *Cellulose*. 1998. V.5. № 4. — P.309.
7. Kuo Y.-N., Hong J. // *Polymers for Adv. Technol.* 2005. V.16. № 5. — P.425.
8. Luo X., Zhang L. // *Food Res. Intern.* 2013. V.52. № 1. — P.387.
9. Jin H., Zha C., Gu L. // *Carbohydrate Res.* 2007. V.342. № 6. — P.851.
10. Zhang S., Li F.-X., Yu J., Hsieh Y.-L. // *Carbohydrate Polymers*. 2010. V.81. № 3. — P.668.
11. Zhang S., Li F.e.a. // *Fibers a. Polymers*. 2009. V.10. № 1. — P.34.
12. Zhang L., Zhou J. // *Polymer J.* 2000. V.32. № 10. — P.866.
13. Zhang L., Ruan D., Gao S. // *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.* 2002. V.40. № 14. — P 1521.
14. Qi H., Yang Q.e.a. // *Cellulose*. 2011. V.18. № 2. — P.237.
15. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Г.И. // *Журн. прикл. химии*. 1966. Т.39. № 1. — С.176.
16. Cai J, Zhang L. // *Macromol. Biosci.* 2005. V.5. № 6. — P. 539.
17. Yan L., Gao Z. // *Cellulose*. 2008. V. 15. № 6. — P.789.
18. Zhang S., Li F.-X. *e.a.* // *Cell. Chem. a. Technol.* 2009. V.43. № 7-8. — P.241.
19. Bocek A.M., Shevchuk I.L., Lavrent'ev V.K. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2003. V.76. № 10. — P.1679.
20. Целлюлоза и ее производные. / Под общ. ред. Бай-клза Н., Сегала Л. — М.: Мир, 1974. Т.1. — 495 с. Т.2. — 510 с.
21. Chen X., Burger C. *e.a.* // *Biomacromolecules*. 2007. V.8. № 6. — P.1918.
22. Cai J., Zhang L. *e.a.* // *Adv. Materials*. 2007. V.19. № 6. — P.821.
23. Oh S.Y., Yoo D.I. *e.a.* // *Carbohydrate Res.* 2005. V.340. № 15. — P.2376.
24. Bodirlau R., Teaca C.-A., Spiridon I. // *Intern. J. Polymer Anal. a. Characterization*. 2010. V.15. № 7. — P.460.