ISSN 1995-0152

Научный журнал

ВЕСТНИК ТГУ

Тверского государственного университета

Серия: ХИМИЯ

№ 2, 2017

Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2017. № 2. С. 81–87

УДК 547.458.81

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская[1], В.С. Антонова[1], Н.П. Новоселов[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, *Высшая школа технологии и энергетики,* г. Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Исследовано влияние термо-, влагообработки на гидрофильные свойства целлюлозной папки. Показана возможность использования данной обработки для восстановления капиллярно-пористой структуры целлюлозы.
Ключевые слова: *целлюлоза, гидрофильные свойства, насыщенный пар, капиллярно-пористая структура, калориметрия, статический метод сорбции паров воды в широком диапазоне* p/p_o.

Поиск оптимальных условий термо-, влагообработки целлюлозного материала относится к одной из важнейших прикладных задач подготовки целлюлозы для использования ее в технологических процессах обработки и переработки. Взаимосвязь между условиями гидротермических воздействий на целлюлозу предполагает возможность использования данного процесса для восстановления капиллярно-пористой структуры целлюлозы, утраченной ею при сушке, и улучшения гидрофильности при подготовке целлюлозы для получения бумаги и для химической переработки. Исследование закономерностей влияния гидротермических воздействий на гидрофильные свойства целлюлозного материала продиктовано также использованием сухой целлюлозы в качестве сырья для получения изделий из неразмолотых волокон. В основе понимания происходящих при данном воздействии явлений лежат экспериментальные данные, полученные методами калориметрии и сорбции, так как известно, что гидратация воды целлюлозой определяется особенностями структуры полимера, подвижностью его цепей, релаксационными свойствами [1–4]. Объектом исследования служила сульфатная беленая целлюлоза (СП-1650, степень упорядоченности 0,65, содержание α-целлюлозы 95,5 %). Степень полимеризации определяли при 298 К вискозиметрическим методом. В качестве растворителя использовали железовиннонатриевый комплекс [5]; степень упорядоченности определяли методом рентгенографии, содержание α-целлюлозы – растворением целлюлозы в 17,5 % водном растворе едкого натра. Обработку воздушно-сухой целлюлозы водяным паром проводили в

автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100 % при температуре 298–438 К и времени воздействия 5–40 минут. Выбор температурно-временных условий был сделан таким образом, чтобы оценить сорбционное поведение полимера в стеклообразном состоянии и в переходной области из одного физического состояния в другое.

Изотермы десорбции обработанных образцов получены статическим методом при 298 К в интервале относительной влажности p/p_0 от 0 до 0,975, погрешность измерений 5 % (рис. 1–3) [5–7]. На представленных рисунках целлюлоза 1 – это производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром при температуре 298 К в течение 6 суток до равновесного состояния; целлюлоза 2 – производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром при заданной температуре; целлюлоза 3 – производственная сульфатная целлюлоза, не прошедшая стадию сушки.

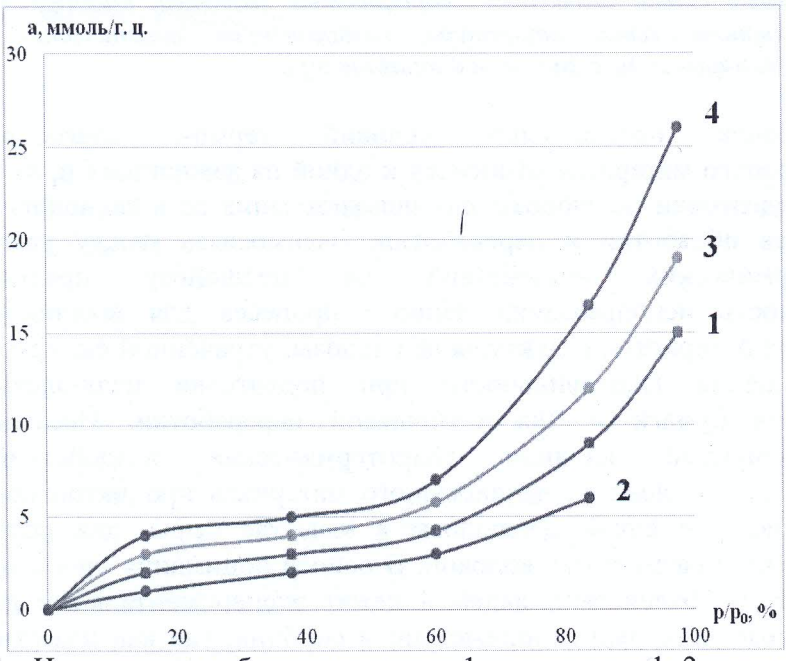

Рис. 1. Изотермы десорбции целлюлозы: 1 – целлюлоза 1; 2 – целлюлоза 2 (358 К, 20 мин); 3 – целлюлоза 2 (358 К, 40 мин); 4 – целлюлоза 3

Воздействие на сухой целлюлозный материал насыщенным паром высоких параметров состояния приводит к раскрытию сомкнувшихся при сушке пор и капилляров, к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы. Как видно из рис. 1–3, полное восстановление сорбционной способности целлюлозного волокна наблюдается при обработке насыщенным паром при температуре 438 К и времени воздействия 4 минуты, о чем свидетельствует равное

содержание капиллярной влаги при десорбции образца, обработанного в указанном режиме, и производственной целлюлозы, не прошедшей стадию сушки (рис. 3 кривые 5 и 2).

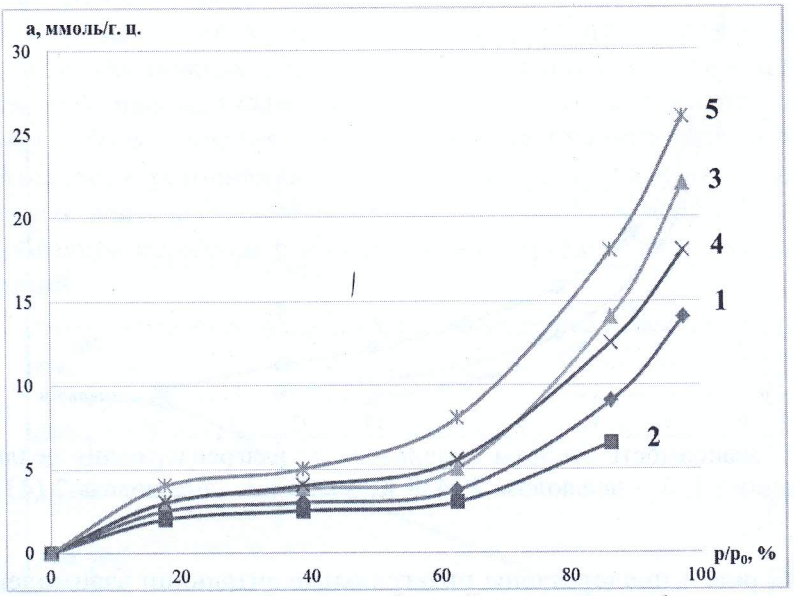

Рис. 2. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза 1; 2 – целлюлоза 2 (398 К, 5 мин); 3 – целлюлоза 2 (398 К, 25 мин); 4 – целлюлоза 2 (398 К, 40 мин); 5 – целлюлоза 3

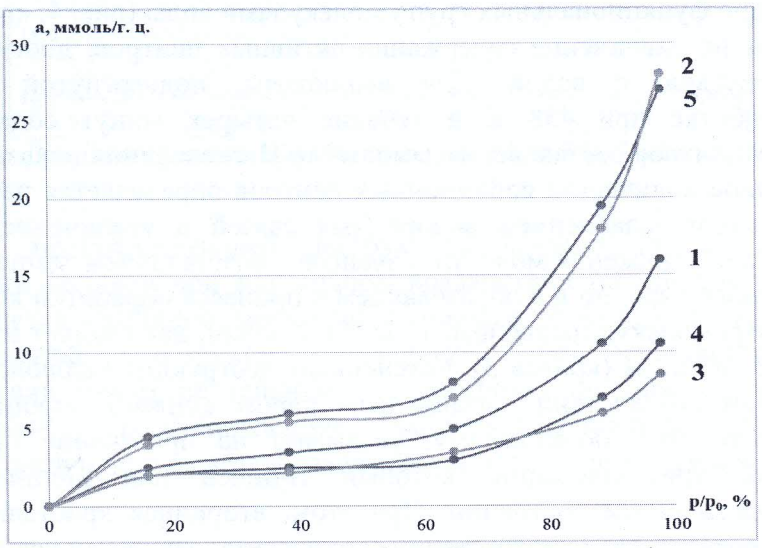

Рис. 3. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза 1; 2 – целлюлоза 2 (438 К, 4 мин); 3 – целлюлоза 2 (438 К, 15 мин); 4 – целлюлоза 2 (438 К, 20 мин); 5 – целлюлоза 3

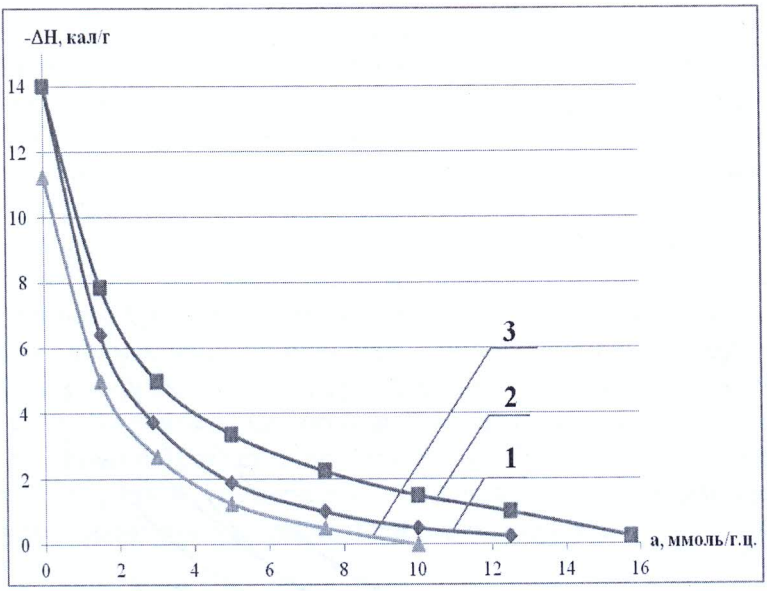

Рис. 4. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы: 1 – целлюлоза 1; 2 – целлюлоза 2 (438 К, 4 мин); 3 – целлюлоза 2 (438 К, 15 мин)

На рис. 4 представлены интегральные энтальпии взаимодействия с водой целлюлозы 1 и целлюлозы 2, обработанной насыщенным паром при Т=438 К и времени воздействия τ=4 мин (кривая 2) и τ=15 мин (кривая 3). Влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды (рис. 4, кривая 2), указывает на увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой. Для целлюлозы, подвергнутой термо-, влагообработке при 438 К в течение четырех минут содержание активных центров составляет 16 ммоль/г ц. Исследования показали, что повышенное количество сорбционных центров определяется не только значительным ослаблением водородных связей и увеличением роли термического движения молекул и звеньев с возрастанием температуры насыщенного пара, но и с образованием в процессе обработки коротких цепей макромолекул целлюлозы (рис. 5). Причем, как следует из рис. 3 (кривая 3) и рис. 4 (кривая 3), интенсивная деструкция целлюлозы при длительном воздействии насыщенным паром снижает сорбционную способность, что, по-видимому, указывает на протекание процесса вторичной кристаллизации, который типичен для полимеров в высокоэластическом состоянии. При этом, вторичная кристаллизация может проявляться в возрастании количества закристаллизованного вещества вследствие кристаллизации аморфной фракции либо в совершенствовании уже имеющихся кристаллитов. Это связано с упорядочением концов молекулярных цепей, которые разрываются в аморфных областях и могут свободно кристаллизоваться, приводя к

увеличению размеров кристаллитов. Можно предположить, что процессы деструкции и кристаллизации ускоряют друг друга. Кристаллизация создает напряжение в цепях, снижая энергию активации разрыва, вследствие чего цепи быстрее разрываются. С другой стороны, разрыв цепей облегчает процесс кристаллизации, ускоряя его протекание. Индекс упорядоченности для целлюлозы, обработанной насыщенным паром при 438 К в течение 15 мин, составляет 0,68 против 0,54 для необработанного образца. Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности могут происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий.

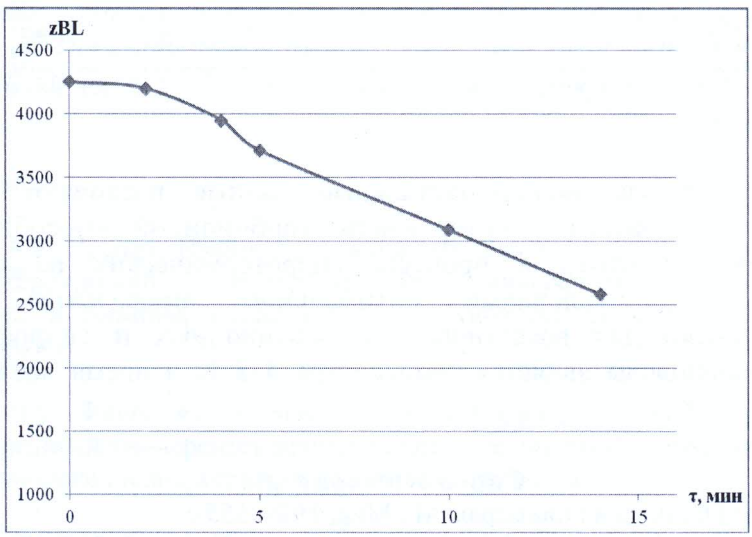

Рис. 5. Влияние времени обработки паром (Т = 438 К) на среднюю СП целлюлозы

С прогрессирующей деструкцией связано также снижение прочности волокон при длительном воздействии насыщенным паром, что является причиной снижения прочности бумаги, в то время как поверхностная деструкция целлюлозы при кратковременном воздействии паром не приводит к снижению прочности волокна и способствует восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозной папки и связеобразованию при получении бумаги (рис. 6).

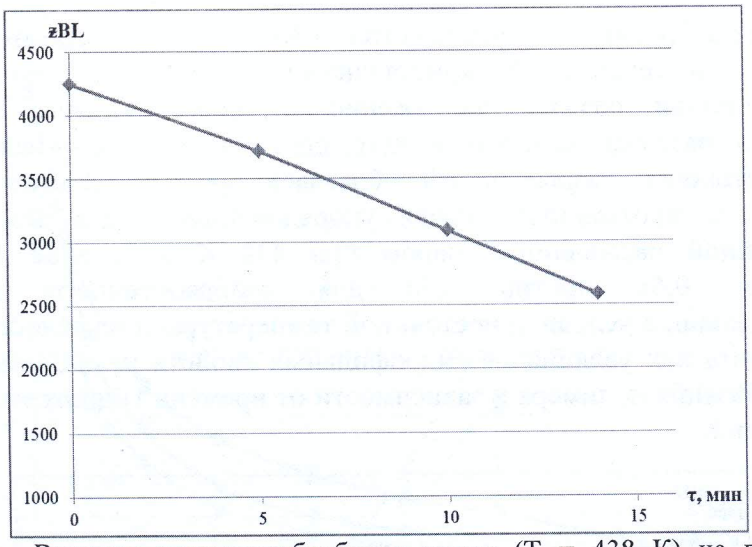

Рис. 6. Влияние времени обработки паром (Т = 438 К) на прочность моноволокна

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможном регулировании сорбционной способности и активации целлюлозы в процессе гидротермических воздействий. Показано, что условиями оптимального проведения термо-, влагообработки для восстановления сорбционных и гидрофильных свойств целлюлозы является температура 438 К и время воздействия 4 мин.

Список литературы

1. Роуленд С. Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. 555 с.
2. Файнберг Э.З., Папков С.П. // Высокомолек. Соед. 1967. Т. 9. С. 1483–1488.
3. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Журн. Прикл. химии. 2001. Т. 74, № 3. С. 505–507.
4. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Изв. вузов. Лесн. журн. 1999. № 1. С. 101–106.
5. Байкова В.С., Осовская И.И., Авакумова А.В. // Химические волокна. 2015. № 3. С. 27–31.
6. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 175–180.
7. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. № 6. С. 74–78.
8. Пат. 1779081 РФ, Д 21 Д 1/02. Способ получения бумаги.
9. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб: Лань, 2010. 624 с.

THE INFLUENCE OF HYDROTHERMAL EFFECTS ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CELLULOSE

I.I. Osovskaja[1], V.S. Antonova[1], N.P. Novoselov[2]

[1]Saint-Petersburg state University industrial technology and design, Higher school of technology and energy, Saint Petersburg
[2]Saint-Petersburg state University industrial technology and design, Saint Petersburg

The influence of thermo processing and water processing on the hydrophilic properties of the pulp folders. The possibility of using this processing to restore the capillary-porous structure of cellulose.
***Keywords**: cellulose, hydrophilic properties, saturated steam, capillary-porous structure, calorimetry, static method of water vapor sorption in a wide range of p/p_o.*

Об авторах:

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – кандидат химических наук, 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 – доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: iraosov@mail.ru