

УДК 547.458.81

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ТЕРМО-, ВЛАГООБРАБОТКЕ

© *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, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербурга, 198095 (Россия)*

²*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербурга, 199397 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru*

Исследовано влияние термо-, влагообработки на гидрофильные свойства целлюлозных волокон. Показана возможность использования данной обработки для восстановления капиллярно-пористой структуры целлюлозы, утраченной ею при сушке целлюлозной папки. Выявлены особенности структуры целлюлозы при воздействии водяным паром высоких параметров состояния. В основе понимания происходящих при данном воздействии явлений лежат экспериментальные данные, полученные методами калориметрии и сорбции. Впервые на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции гидратации воды целлюлозой, подвергнутой гидротермическим воздействиям в широком диапазоне влажности и температур. На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сорбции воды целлюлозой, полученной в оптимальном режиме термо-, влагообработки (438 К, 4 мин). Данные условия обработки указывают на увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой. При длительном воздействии гидрофильные свойства обработанной целлюлозы снижаются вследствие протекания процесса вторичной кристаллизации, который типичен для полимеров в высокоэластичном состоянии. Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от условий гидротермических воздействий.

Ключевые слова: целлюлоза, гидрофильные свойства, насыщенный пар, капиллярно-пористая структура, калориметрия, статический метод сорбции паров воды, дифференциальные термодинамические функции.

Введение

Систему водородных связей, подвижность и регулярность взаимного расположения макромолекул, существующие в целлюлозе, можно изменить путем физических или химических воздействий. Влияние и регулирование поверхности целлюлозного волокна рассмотрено во многих работах [1–6].

В литературе практически отсутствуют исследования, посвященные восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы, утраченной ею при сушке. Нами предлагается один из способов такого воздействия – обработка целлюлозы насыщенным паром высоких параметров состояния. Выявление особенностей структуры и свойств целлюлозы при термо-, влагообработке целлюлозного материала открывает пер-

спективу использования целлюлозной папки в технологических процессах получения продуктов ее переработки. В частности, в настоящее время развивается сфера применения неразмолотых волокон для получения бумаги альтернативным (аэродинамическим) способом формования [4, 5, 7–9].

В основе понимания происходящих явлений при гидротермическом воздействии лежат экспериментальные данные, полученные метода-

Осовская Ираида Ивановна – профессор кафедры физической и коллоидной химии, кандидат химических наук, доцент, тел.: (921) 780-18-14, e-mail: iraosov@mail.ru

Антонова Вероника Сергеевна – ассистент кафедры физической и коллоидной химии, тел.: (981) 702-47-04, e-mail: iraosov@mail.ru

Новоселов Николай Петрович – заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, доктор химических наук, профессор, тел.: (921)-779-36-22, e-mail: iraosov@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

ми калориметрии и сорбции. Известно, что гидратация воды целлюлозой определяется особенностями структуры полимера, состоянием поверхности волокна, релаксационными свойствами [2–5, 10–12].

Цель исследования – получение закономерностей влияния гидротермических воздействий на свойства целлюлозного волокна с акцентом на термодинамические свойства гидратации обработанной целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве целлюлозного волокна использовали сульфатную белевую целлюлозу из лиственных пород древесины. Для эксперимента были отобраны образцы производственной листовой целлюлозы, высушенной на пресс-пате, и образцы из потока во влажном состоянии. Обработку воздушно-сухой целлюлозы водяным паром проводили в автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100% при температурах 298, 358, 398, 438 К и времени воздействия 4–40 мин. 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% [13, 14]. Важнейшей характеристикой целлюлозы является ее гидрофильность [10, 11, 15–17]. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод калориметрии с использованием калориметра типа Кальве С80 (Setaram), погрешность измерений – 0,5%. Белизна целлюлозы определялась фотометрическим методом. Степень полимеризации определяли при 298 К вискозиметрическим методом, в качестве растворителя использовали железовиннонатриевый комплекс. Для характеристики структуры целлюлозы использовали прямой метод определения индекса кристалличности целлюлозы [18–21]. Индекс кристалличности определяли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Дрон-2,0 с использованием CuK_α излучения. Содержание α -целлюлозы – растворением целлюлозы в 17,5% водном растворе едкого натра.

Обсуждение результатов

Свойства исходной целлюлозы после пресс-пата представлены в таблице 1.

На рисунках 1–3 представлены изотермы десорбции обработанных образцов в широком интервале относительной влажности, где целлюлоза А – это производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром в вакуумной камере при $P/P_0 = 1$ при температуре 298 К в течение 6 суток до равновесного состояния; целлюлоза Б – производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром при заданной температуре; целлюлоза В – производственная сульфатная целлюлоза из лиственных пород древесины, не прошедшая стадию сушки, приведена для сравнения влияния термо-, влагообработки на измеряемые величины.

Об увеличении сорбирующей поверхности, обусловленной восстановлением капиллярно-пористой структуры целлюлозы, свидетельствует рост содержания капиллярной воды при десорбции (рис. 1 кривая 3, рис. 2 кривая 3). Обработка сухого целлюлозного материала насыщенным паром при высокой температуре и малом времени воздействия приводит к раскрытию сомкнувшихся при сушке пор и капилляров, к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы. Полное восстановление капиллярно-пористой структуры происходит при воздействии насыщенным паром, температура 438 К, время воздействия 4 мин (рис. 3 кривая 2), 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).

На рисунке 4 представлены интегральные энтальпии взаимодействия с водой целлюлозы А и целлюлозы Б, обработанной насыщенным паром при $T = 438$ К и времени воздействия $\tau = 4$ мин (кривая 2) и $\tau = 15$ мин (кривая 3). Методика подготовки образцов для калориметрических исследований изложена в работе [14].

Таблица 1. Физико-химические свойства сульфатной лиственной целлюлозы

Показатели	Исходная целлюлоза
Содержание α -целлюлозы, %	85.5
Вязкость 1 % медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	38.5
Степень полимеризации	1650
Белизна, % ISO	85.5
Индекс кристалличности	0.65
Растворимость в 10 % растворе NaOH, масс. %	12.6
Теплота смачивания, кДж/кг	53.1

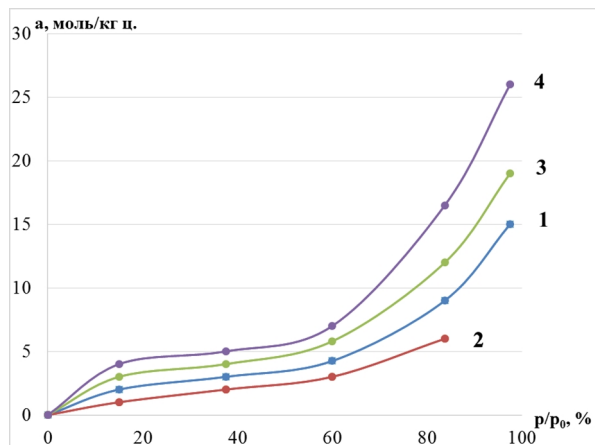


Рис. 1. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (358 К, 20 мин); 3 – целлюлоза Б (358 К, 40 мин); 4 – целлюлоза В

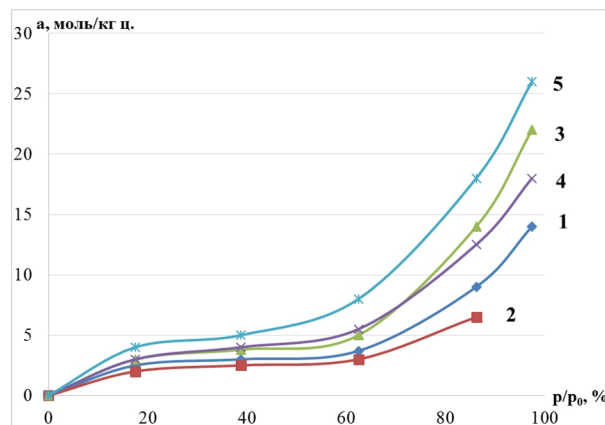


Рис. 2. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (398 К, 5 мин); 3 – целлюлоза Б (398 К, 25 мин); 4 – целлюлоза Б (398 К, 40 мин); 5 – целлюлоза В

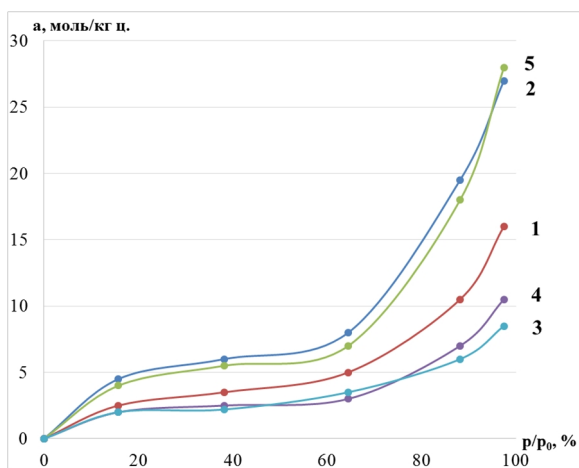


Рис. 3. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (438 К, 4 мин); 3 – целлюлоза Б (438 К, 15 мин); 4 – целлюлоза Б (438 К, 20 мин); 5 – целлюлоза В

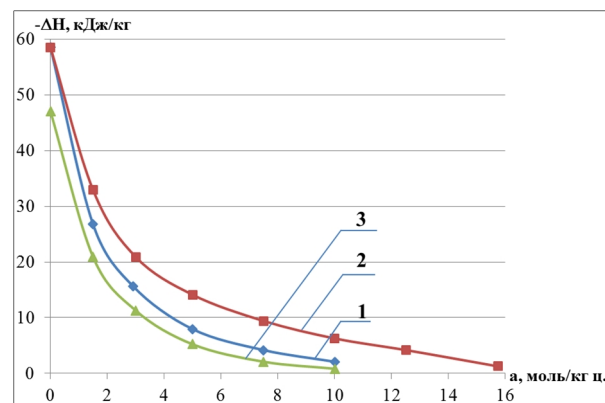


Рис. 4. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (438 К, 4 мин); 3 – целлюлоза Б (438 К, 15 мин)

Влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды (рис. 4), указывает на содержание активных центров, доступных к взаимодействию с водой. Для целлюлозы, подвергнутой термо-, влагообработке при 438 К в течение 4 и 15 мин, содержание активных центров максимально при влагосодержании 16 моль/кг ц и 10 моль/кг ц соответственно. Для сравнения на этом рисунке представлены результаты измерения ΔH для целлюлозы выдержанной в течение 6 суток над насыщенным паром при 298 К до равновесного состояния.

На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сорбции воды целлюлозой А и целлюлозой Б, полученной в оптимальном режиме термо-, влагообработки (438 К, 4 мин). При расчете термодинамических функций использовалось уравнение $\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$. Значение $\Delta \bar{H}$ (рис. 5) находим путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания. С повышением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции для исследуемых целлюлоз непрерывно уменьшаются, и при влажности 11–15 ммоль/г ц. теплота сорбции приближается к нулю. Дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации. Изменение дифференциальной свободной энергии $\Delta \bar{G}$ (рис. 6) определяли из изотерм сорбции во-

дяного пара по уравнению $\Delta \bar{G} = -RT \cdot \ln P/P_0$, где R – универсальная газовая постоянная; P – равновесное давление; P_0 – давление насыщенного пара при данной температуре. Из рисунка 6 следует, что изменение свободной энергии для целлюлозы, обработанной насыщенным паром, при оптимальных условиях смещается в область более высокого содержания воды в образцах. Кривые $\Delta \bar{S} = f(a)$ имеют нерегулярный характер. В точках минимумов, очевидно, завершается образование монослоя. В дальнейшем с ростом влагосодержания изменение $\Delta \bar{S}$ не столь значительно. Связывание воды происходит с выделением энергии, однако индекс кристалличности уменьшается; на этой стадии вода образует полислои и растворяется в целлюлозных образцах. Из рисунка 7 следует, что максимум на кривой дифференциальной энтропии для обработанной целлюлозы лежит в области более высоких влажностей. Это указывает в первую очередь на структурные различия целлюлоз, обработанных насыщенным паром в различных режимах, обусловленные количеством функциональных групп, высвободившихся в результате раскрытия пор и капилляров при оптимальном режиме термо-, влагообработки. С увеличением времени обработки происходит снижение всех измеряемых параметров, обусловленное вторичной кристаллизацией, типичной для полимеров в высокоэластическом состоянии [22].

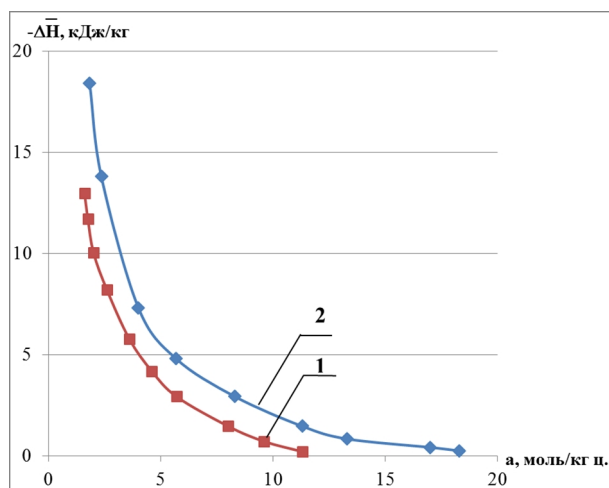


Рис. 5. Зависимость дифференциальной теплоты сорбции паров воды от содержания воды в образцах обработанной целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (438 К, 4 мин)

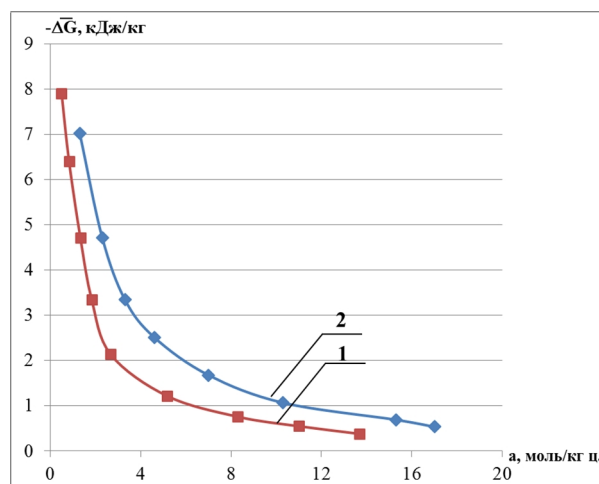


Рис. 6. Зависимость дифференциальной свободной энергии от содержания воды в образцах обработанной целлюлозы: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (438 К, 4 мин)

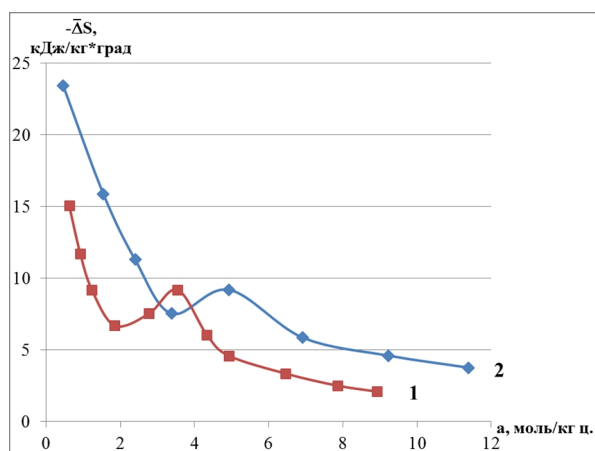


Рис. 7. Изменение дифференциальной мольной энтропии в процессе сорбции паров воды: 1 – целлюлоза А; 2 – целлюлоза Б (438 К, 4 мин)

Выводы

Выявлены оптимальные условия термо-, влагообработки целлюлозного волокна для восстановления сорбционных и гидрофильных свойств целлюлозы (438 К, 4 мин). При воздействии более 4 мин гидрофильные свойства обработанной целлюлозы снижаются вследствие протекания процесса вторичной кристаллизации, который типичен для полимеров в высокоэластичном состоянии. Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий.

Список литературы

1. Кларк Дж. Технология целлюлозы / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М., 1983. 456 с.
2. Роулэнд С. Вода в полимерах. М., 1984. 555 с.
3. Патент 94224 (РФ). Адсорбер / И.И. Осовская, Г.М. Полторацкий, Ю.А. Кухаренко, Ю.К. Сафонов. 2010.
4. Байкова В.С., Осовская И.И. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. №6. С. 74–78.
5. Антонова В.С., Осовская И.И. Влияние гидротермических воздействий на термодинамические свойства целлюлозы // XXIV Каргинские чтения: тезисы докладов. Тверь, 2017. С. 10.
6. Осовская И.И., Новоселов Н.П., Байкова В.С. Термодинамическое исследование взаимодействия с водой модифицированной целлюлозы // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. Екатеринбург, 2016. С. 104.
7. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб., 2011. 56 с.
8. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В., Дробосюк В.М. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования // Тара и упаковка. 2011. №1. С. 35–39.
9. Патент 1779081 (РФ). Способ изготовления бумаги / И.И. Осовская, Е.М. Граудынь, И.А. Ульяшенко, А.Н. Мозговая. 1996.
10. Файнберг Э.З., Михайлов Н.В., Папков С.П. Исследование теплот взаимодействия целлюлозных волокон с растворами оснований // Высокомолекулярные соединения. 1967. Т. 9, №7. С. 1483–1488.
11. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
12. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние солей-электролитов KI и MgSO₄ в системе целлюлоза – вода – электролит на термодинамические свойства целлюлозы // Известия вузов. Лесной журнал. 1999. №1. С. 101–106.
13. Osovskaya I.I., Baikova V.S., Avakumova A.V. Effectiveness of ozone and chlorine dioxide treatment on the properties of sulfonated deciduous pulp // Fibre Chemistry. 2015. Vol. 47, N3. Pp. 161–165. DOI: 10.1007/s10692-015-9658-1
14. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 175–180. DOI: 10.14258/jcrpm.201501400
15. Knolle H., Jayme G. Über eine digitales Verfahren zur empirischen Bestimmung der Röntgenkristallinität cellulosehaltiger Stoffe und seine Anwendung // Papier. 1965. Bd. 19. N. 3. S. 106–110.
16. Akbarov Kh.I. Theoretical analysis of interaction in system cellulose-water // Vestnic NUUZ. 2005. N5. Pp. 3–7.
17. Akbarov Kh.I. Thermodynamical analysis of water state in different celluloses // Chemistry of natural compounds. 2004. N5. Pp. 425.
18. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 624 с.
19. Yarkulov A.Yu., Umarov B.S., Akbarov Kh.I. Thermodynamical properties of mechanical mixtures and nanocompositions diacetatcellulose-silica // Austrian journal of technical and natural sciences. 2016. №11–12. Pp. 85–88.
20. Ларина В.Н., Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Новоселова Н.В. Влияние степени упорядоченности на термохимические характеристики целлюлозы и растворимость воды в ней // Вестник Казанского государственного технологического университета. 2010. №1. С. 168–171.
21. Шевчук М.О., Зильбергейт М.А., Шишаков Е.П. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 43–47. DOI: 10.14258/jcrpm.1303043
22. Аким Э.Л. Обработка бумаги (основы химии и технологии обработки и переработки бумаги и картона). М., 1979. 232 с.

Поступило в редакцию 8 ноября 2017 г.

После переработки 23 декабря 2017 г.

Для цитирования: Осовская И.И., Антонова В.С., Новоселов Н.П. Восстановление капиллярно-пористой структуры целлюлозы при термо-, влагообработке // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 21–26. DOI: 10.14258/jcrpm.2018023420

Osovskaja I.I.^{1*}, Antonova V.S.¹, Novoselov N.P.² THE RESTORATION OF THE CAPILLARY-POROUS STRUCTURE OF CELLULOSE DURING HEAT TREATMENT AND PROCESSING BY MOISTURE

¹St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Higher School of Technology and Energy, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia)

²St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Bol'shaia Morskaya, 18, St. Petersburg, 199397 (Russia), e-mail: iraosov@mail.ru

The influence heat treatment and processing by moisture on the hydrophilic properties of cellulose fibers. The possibility of using this treatment to restore the capillary-porous structure of cellulose, which had been lost during drying of pulp folder. Revealed peculiarities of the structure of cellulose when exposed of water vapor of high parameters of state. In the basis of understanding what is happening in this effect are the experimental data obtained by calorimetry and sorption. For the first time on the basis of experimental data the calculated thermodynamic functions of hydration of water by cellulose, subjected to hydrothermal effects in a wide range of humidity and temperature. On the basis of experimental data the calculated thermodynamic functions of sorption of water by cellulose obtained in the optimal regime of heat, processing by moisture (438 K, 4 min). These terms of processing indicate an increased content of active sites available for interaction with water. Prolonged exposure reduces hydrophilic properties of the treated pulp as a result of the process of secondary crystallization, which is typical for polymers in highly elastic condition. Consequently, in conditions of constant temperature and humidity can occur as the increase of hydrophilic properties of cellulose and hydrophobicity of the polymer depending on the conditions of hydrothermal influences.

Keywords: cellulose, hydrophilic properties, saturated steam, capillary-porous structure, calorimetry, static method sorption of water vapor, differential thermodynamic functions.

References

1. Klark Dzh. *Tekhnologiya tselliulozy*. [Cellulose technology]. Moscow, 1983, 456 p. (in Russ.).
2. Roulend S. *Voda v polimerakh*. [Water in polymers]. Moscow, 1984, 555 p. (in Russ.).
3. Patent 94224 (RU). 2010. (in Russ.).
4. Baikova V.S., Osovskaja I.I. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaja tekhnologija*, 2015, no. 6, pp. 74–78. (in Russ.).
5. Antonova V.S., Osovskaja I.I. *XXIV Karginskije chteniia: tezisy dokladov*. [XXIV Kargin'sky readings: abstracts of reports], Tver', 2017, pp. 10. (in Russ.).
6. Osovskaja I.I., Novoselov N.P., Baikova V.S. *XX Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tez. dokl.* [XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts]. Ekaterinburg, 2016. C. 104. (in Russ.).
7. Drobosiuk V.M. *Tekhnologija izgotovleniia bumagi aerodinamicheskim sposobom*. [Technology of paper making by aerodynamic method]. St. Petersburg, 2011, 56 p. (in Russ.).
8. Malinovskaja G.K., Litvinova L.V., Drobosiuk V.M. *Tara i upakovka*, 2011, no. 1, pp. 35–39. (in Russ.).
9. Patent 1779081 (RU). 1996. (in Russ.).
10. Fainberg E.Z., Mikhailov N.V., Papkov S.P. *Vysokomolekuliarnye soedineniia*, 1967, vol. 9, no. 7, pp. 1483–1488. (in Russ.).
11. Papkov S.P., Fainberg E.Z. *Vzaimodeistvie tselliulozy i tselliuloznykh materialov s vodoi*. [Interaction of cellulose and cellulose materials with water]. Moscow, 1976, 231 p. (in Russ.).
12. Osovskaja I.I., Poltoratskii G.M. *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal*, 1999, no. 1, pp. 101–106. (in Russ.).
13. Osovskaja I.I., Baikova V.S., Avakumova A.V. Effectiveness of ozone and chlorine dioxide treatment on the properties of sulfonated deciduous pulp // *Fibre Chemistry*. 2015. Vol. 47, N3. Pp. 161–165. DOI: 10.1007/s10692-015-9658-1
14. Baikova V.S., Osovskaja I.I., Poltoratskii G.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 175–180. DOI: 10.14258/jcprm.201501400
15. Knolle H., Jayme G. *Papier*, 1965, Bd. 19, H. 3, S. 106–110.
16. Akbarov Kh.I. *Vestnic NUUZ*, 2005, no. 5, pp. 3–7.
17. Akbarov Kh.I. *Chemistry of natural compounds*, 2004, no. 5, pp. 425.
18. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaia A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 2010, 624 p. (in Russ.).
19. Yarkulov A.Yu., Umarov B.S., Akbarov Kh.I. *Austrian journal of technical and natural sciences*, 2016, no. 11–12, pp. 85–88.
20. Larina V.N., Ur'iash V.F., Kokurina N.Iu., Novoselova N.V. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 1, pp. 168–171. (in Russ.).
21. Shevchuk M.O., Zil'bergleit M.A., Shishakov E.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 43–47. DOI: 10.14258/jcprm.1303043 (in Russ.).
22. Akim E.L. *Obrabotka bumagi (osnovy khimii i tekhnologii obrabotki i pererabotki bumagi i kartona)*. [Paper processing (fundamentals of chemistry and technology of processing and processing paper and cardboard)]. M., 1979, 232 p. (in Russ.).

Received November 8, 2017

Revised December 23, 2017

For citing: Osovskaja I.I., Antonova V.S., Novoselov N.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 21–26. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018023420