

УДК 676.023.1

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© *И.И. Осовская\**, *В.С. Антонова*

*Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: iraosov@mail.ru*

Актуальность проблемы модификации целлюлозы диктуется необходимостью создания новейших экологически безопасных технологий переработки целлюлозы с использованием физических методов воздействия. Сложная структура кристаллических и разупорядоченных зон, наличие энергетически неравноценной системы водородных связей во многом определяют сорбционные, гидрофильные и бумагообразующие свойства целлюлозных композитов. Разработан способ низкотемпературной обработки целлюлозы для создания перспективных экологически безопасных технологий, в частности, для получения флафф-целлюлозы и бумаги невысокой механической прочности с повышенной впитывающей способностью. Изучение процесса замораживания влажной целлюлозы характеризует поведение целлюлозы как высокомолекулярного полимера с подвижной, пластической структурой, легко изменяемой под влиянием различных факторов. С позиций термодинамического метода установлена зависимость условий низкотемпературной обработки целлюлозы на абсорбцию, гидрофильность и структуру целлюлозного волокна. Выявлены оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон для улучшения гидрофильности и связеобразующей способности целлюлозы. Установлено минимальное содержание воды при различных условиях низкотемпературной обработки целлюлозы для образования кластеров воды и зарождения льда. Результаты измерений плотности методом градиентной колонки и сорбция прямого зеленого триазокрасителя согласуются с закономерностями, выявленными при измерении энтальпии смачивания и изотерм сорбции.

*Ключевые слова:* целлюлоза, модификация, низкотемпературная обработка, теплоты гидратации, структура, гидрофильность, абсорбция.

### **Введение**

Химическая и структурная модификация полимеров с целью улучшения и придания им новых свойств является одним из основных современных направлений исследования в области химии ВМС, в том числе и химии природных полимеров [1]. Одним из способов направленного изменения структуры целлюлозы является замораживание влажных целлюлозных волокон. Характер изменений физической структуры целлюлозы, подвергнутой низкотемпературной обработке, изучался в ряде работ [2–6]. Методами низкотемпературной калориметрии [2] и ЯМР [3] показано, что гидратация целлюлозы, содержащей более 100% воды, при многократном замораживании повышается, в то же время гидрофильные и бумагообразующие свойства целлюлозной массы с влагосодержанием менее 100% при однократной низкотемпературной обработке резко снижаются [2–4]. Неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность целлюлозы посредством низкотемпературной обработки влажных целлюлозных волокон связаны с отсутствием роли фактора времени на данный процесс. Исследования [2–4] проводились при постоянном времени (которое не указывалось), поэтому весь комплекс структурных, физико-химических и физико-механических свойств, изменяющихся во времени, оставался неизученным, поскольку все стадии льдообразования – зарождение центров кристаллизации, образование и рост кристаллов протекают во времени: от нескольких секунд до 25–30 сут. в зависимости от температуры замораживания. Впервые влияние продолжительности низкотемпературной обработки на гидрофильность и бумагообразующие свойства целлюлозы было рассмотрено и опубликовано в работе [5].

*Осовская Ираида Ивановна* – кандидат химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru  
*Антонова Вероника Сергеевна* – старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Цель представленного исследования – получение закономерностей влияния главных факторов процесса замораживания: времени, температуры и влажности на формирование и развитие капиллярно-пористой структуры целлюлозы.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали сульфатную беленую целлюлозу, характеристика которой представлена в таблице.

В качестве методов исследования использованы статический метод сорбции, калориметрический метод определения интегральной теплоты взаимодействия целлюлозы с водой ( $\Delta H$ ) – методы, характеризующие гидрофильные свойства жидкокристаллических полимеров [7–9]. Тепловые эффекты ( $\Delta H$ ) измерены при 298 К на калориметре с изотермической оболочкой, относительная погрешность измерений – 1%. Подготовка влажных целлюлозных волокон для калориметрических исследований имеет ряд особенностей методического характера, подробно изложенных в работах [6, 10, 11]. С целью сохранения структуры целлюлозы после замораживания обезвоживание образцов для калориметрических измерений выполняли методом инклюдирования, т.е. замены растворителя (воды) сменой растворителей: этанол–ацетон–*n*-гексан. Для других исследований – растворимости, степени полимеризации (СП), десорбции паров воды – образцы после замораживания-оттаивания дополнительной обработке не подвергали [10]. Измерение изотерм десорбции ( $A$ , г/г) проводилось в широкой области относительных давлений паров воды. Степень полимеризации определяли по вязкости растворов целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе при температуре 298 К на вискозиметре Уббелюде, относительная погрешность – 5%. Для измерения плотности использовали градиентный метод измерения плотности целлюлозы,  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>, (иммерсионные среды: ортоксилол, четыреххлористый углерод), погрешность измерений – 5%. Физико-механические испытания, сорбцию прямого зеленого триазокрасителя ( $a$ , мг·г<sup>-1</sup>) проводили по общепринятым методикам [12, 13].

Низкотемпературную обработку целлюлозы проводили в сосуде Дьюара, заполненном охлаждающим агентом (смесь сухого льда и ацетона или жидкого азота). В сосуд Дьюара помещали запаянную в герметичную емкость образец целлюлозы с известным равновесным влагосодержанием. По истечении заданного времени целлюлозу извлекали и после оттаивания исследовали ее физико-химические и физико-механические свойства. После хранения обработанной целлюлозы в течение суток изменения изучаемых свойств не наблюдали. К такому же выводу пришли авторы работы [4], изучая влияние замораживания на прочность суспензии волокон древесной целлюлозы.

### Обсуждение результатов

Измерения теплот смачивания и снятие изотерм десорбции паров воды выявили прямую зависимость измеряемых величин от условий низкотемпературной обработки: времени ( $\tau$ ), температуры ( $T$ ), влажности ( $W$ ) (рис. 1, 2). Рассмотрим влияние каждого из этих параметров на свойства целлюлозы. Концентрация воды в системе целлюлоза-вода оказывает существенное влияние на структуру целлюлозы при замораживании, поскольку от содержания воды зависит количество замерзающей воды, размеры и формы кристаллов, состояние пограничного слоя на границе раздела и формы полимер–лед, состояние поверхности раздела вода–полимер.

#### Характеристика целлюлозы

Показатели	Целлюлоза из лиственных пород древесины
Содержание $\alpha$ -целлюлозы, %	89.2
Массовая доля смол и жиров, масс. %	0.38
Растворимость в 10% растворе NaOH, %	12.6
Содержание фракции, экстрагируемой водой ( $T=95$ °C), %	1.5
Зольность, %	0.34
Белизна, % ISO	89.5

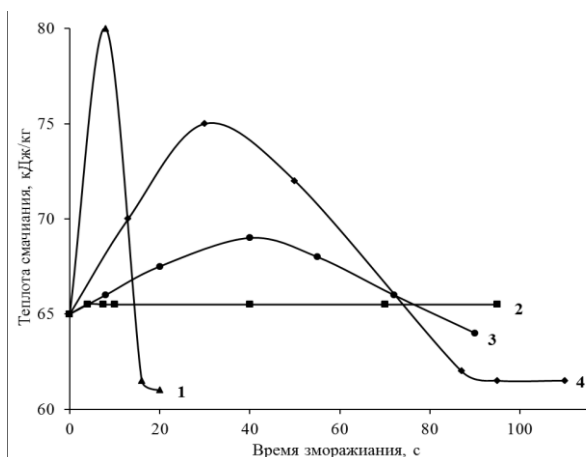


Рис. 1. Зависимость теплоты взаимодействия целлюлозы с водой от времени замораживания: 1 – 77 К, влажность 45.5%; 2 – 77 К, влажность 32.5%; 3 – 77 К, влажность 50.0%; 4 – 195 К, влажность 43.5%

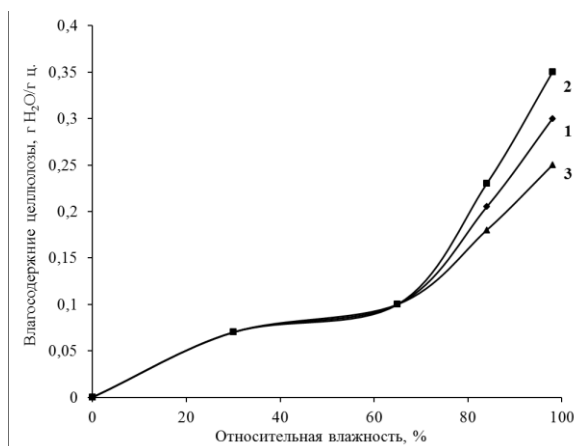


Рис. 2. Изотермы десорбции. Влажность целлюлозы – 45.2 %: 1 – до замораживания; 2 – 77 К, 8 с; 3 – 77 К, 16 с

На рисунке 1 представлено влияние времени замораживания на энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой. Как следует из этого рисунка, наибольшее увеличение теплоты гидратации характерно для высокоскоростного замораживания (77 К, время замораживания – 8 с), при котором образование множества микрокристаллов способствует формированию мелкопористой структуры целлюлозного волокна, доступной для проникновения воды, реагирующей с целлюлозой с выделением тепла. Увеличение сорбции капиллярной влаги (рис. 2) свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна [14–16]. Снижение тепловых эффектов при времени замораживания больше оптимального связано с протекающей одновременно миграцией молекул воды к центрам льдообразования, что приводит к высвобождению поверхностных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, способных к межмолекулярному взаимодействию. Следствием этого процесса является образование водородных связей, снижающих десорбцию паров воды и теплоту смачивания целлюлозы с водой.

Естественно предположить, что кристаллизация воды, различающаяся по характеру взаимодействия с целлюлозой, по-разному будет влиять на структурные и химические превращения полимера в процессе замораживания. Известно, что связанная вода (время релаксации – 10 с) замерзает при температуре много ниже 0 °С, а связанная вода не может кристаллизоваться при любой температуре [3, 17, 18]. Термохимические исследования показали, что в области влажности 20–22% все свободные функциональные группы блокированы молекулами воды, т.е. вся вода является энергетически связанной (рис. 3).

При оптимальных условиях температуры и времени обработки (77 К, 8 с) установлено минимальное содержание воды (40.0–46.0%), достаточное, чтобы подвижность полимерных цепей была высока, а промежутки между цепями – достаточными для группирования молекул воды и зарождения льда. Известно, что при этой концентрации воды аморфная фаза полимера находится в высокоэластическом состоянии [19]. При влажности ниже 40.0% вследствие снижения внутримолекулярной подвижности звеньев целлюлозы и уменьшения пространства для образования тетраэдрической структуры льда увеличения объема пор не происходит (рис. 2).

При увеличении влажности выше 46% возрастающая миграция воды к центрам льдообразования способствует росту кристаллов и образованию крупнопористой структуры целлюлозы, что приводит к получению волокон с более дефектной структурой, снижению средней степени полимеризации целлюлозы (рис. 4), нулевой разрывной длины (моноволокна) и прочности опытных отливок (рис. 5).

Результаты измерений плотности ( $\rho$ ) методом градиентной колонки (четыреххлористый углерод – бензол) показали, что при оптимальных условиях замораживания  $\rho$  понижается с 1.55 до 1.45 г·см<sup>-3</sup>, и сорбция прямого зеленого триазокрасителя повышается с 3.7 до 5.8 мг·г<sup>-1</sup>. Эти результаты согласуются с закономерностями, выявленными при измерении  $\Delta H$  и  $A$ . На рисунке 5 представлена зависимость прочности

опытных отливок на разрыв от времени замораживания. Как следует из рисунка, результаты физико-механических испытаний имеют ярко выраженный экстремальный характер зависимости прочности бумаги от времени замораживания, отражающий наличие противоположно протекающих процессов, а именно, улучшение связеобразующей способности волокна (увеличение прочности на 21%), обусловленное увеличением объема мезапор и тончайших субмикроскопических капилляров, ранее не доступных для воды. Снижение связеобразующей способности целлюлозы с увеличением времени замораживания связано с разной скоростью релаксации напряжений в поверхностных и внутренних слоях волокна в результате образуются трещины, понижающие его прочность.

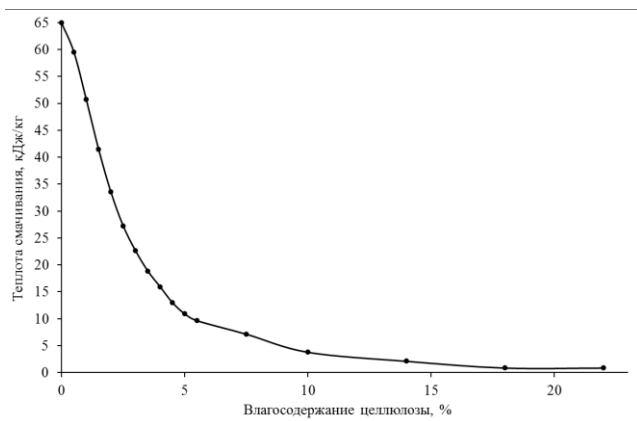


Рис. 3. Влияние влажности целлюлозы на теплоты гидратации

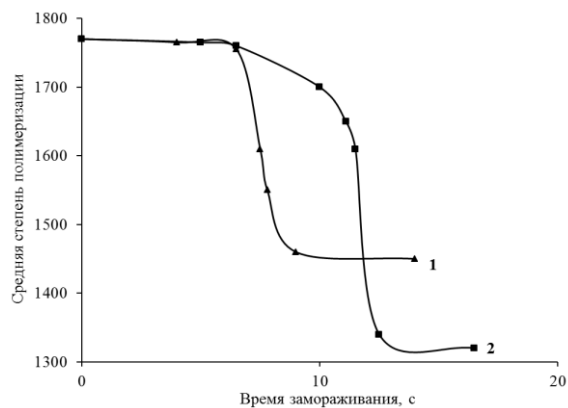


Рис. 4. Зависимость СП от времени замораживания: 1 – 77 К, влажность 42.0%; 2 – 77 К, влажность 49.0%

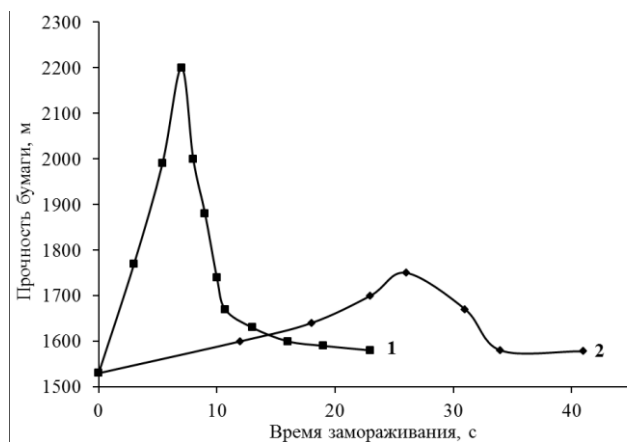


Рис. 5. Зависимость прочности бумаги на разрыв от времени замораживания: 1 – 77 К, влажность 42.0%; 2 – 77 К, влажность 49.0%

### Выводы

1. Выявлены оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон (время, температура, влажность) для улучшения гидрофильности и связеобразующей способности целлюлозы.
2. Установлено минимальное содержание воды при различных условиях низкотемпературной обработки целлюлозы для образования кластеров воды и зарождения льда, способствующее развитию капиллярно-пористой структуры целлюлозного волокна.
3. Результаты исследования важны для создания перспективных экологически безопасных технологий, в частности для получения флафф-целлюлозы и бумаги невысокой механической прочности с повышенной впитывающей способностью.

**Список литературы**

1. Смолин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2005. Т. 2. 423 с.
2. Кленкова Н.И. Замораживание целлюлозных волокон // Журнал прикладной химии. 1954. Т. 27. №4. С. 433–437.
3. Фляте Д.М., Грунин Ю.Б. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47. №12. С. 2739–2741.
4. Рейзиньш Р.Э., Лака М.Г. Влияние замораживания на предел сдвиговой прочности суспензий древесной целлюлозы // Химия древесины. 1980. №5. С. 16–21.
5. Osovskaya I. Effect of Low-temperature pretreatment of celluloses on their // Cellucon-93. Lund, 1993.
6. Осовская И.И., Байкова В.С., Новоселов Н.П. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации // Сборник докладов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). СПб., 2016, Т. 1. С. 499–502.
7. Гребенников С.Ф., Аитова А.Н., Абрамова Е.С. Термодинамика набухания стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров в среде водяного пара // Химические волокна. 2018. №3. С. 41–47.
8. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е. Термодинамика биологически активных веществ. Saarbrücken, 2017. 684 с.
9. Ларина В.Н., Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Новоселова Н.В. Влияние степени упорядоченности на термодинамические характеристики целлюлозы и растворимость воды в ней // Вестник Казанского гос. технол. ун-та. 2010. №1. С. 168–171.
10. Osovskaya I.I., Vaikova 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.
11. Осовская И.И., Байкова В.С., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 175–180.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 512 с.
13. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. М.: Химия, 1986. 240 с.
14. Ioelovich M. Heat effect of interaction between cellulose and various polar liquids // SITA. 2011. Vol. 13. N1. Pp. 35–44.
15. Malm E., Bulone V., Wickholm K., Larsson P.T., Iversen T. The surface structure of well-ordered native cellulose fibrils in contact with water // Carbohydrate Research. 2010. Vol. 345. Pp. 97–100.
16. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
17. Грунина Н.Г., Винокурова Р.И. Анализ влияния низкотемпературных воздействий на состояние связанной воды в целлюлозе // Вестник МарГТУ. Лес. Экология. Природопользование. 2007. №1. С. 52–54.
18. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Таланцев В.И., Сафин Р.Г., Просвириков Д.Б. Исследование влияния замораживания на состояние связанной воды в волокнах древесной целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №1. С. 46–48.
19. Аким Э.Л., Смолин А.С. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения // Химические волокна. 2018. №4. С. 81–89.

*Поступила в редакцию 15 марта 2019 г.*

*После переработки 22 марта 2019 г.*

*Принята к публикации 29 апреля 2019 г.*

**Для цитирования:** Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние низкотемпературной обработки целлюлозы на теплоты гидратации и структурные свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 359–364. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045324.

Osovskaya I.I.\*, Antonova V.S. THE INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PROCESSING OF CELLULOSE ON HEATS OF HYDRATION AND STRUCTURE CELLULOSE

Graduate School of Technology and Energy, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: iraosov@mail.ru

The urgency of the problem of modification of cellulose is dictated by the need to create the latest environmentally friendly technologies for processing cellulose using physical methods of exposure. The complex structure of crystalline and disordered zones, the presence of energetically-unequal system of hydrogen bonds largely determines the sorption, hydrophilic and paper-forming properties of cellulose composites. The method is developed of low-temperature processing of cellulose to create promising environmentally friendly technologies, in particular, for the production of fluff pulp and paper of low mechanical strength with high absorbency. The study of the freezing process of wet cellulose characterizes the behavior of cellulose as a high-molecular polymer with a mobile, plastic structure, easily changed under the influence of various factors. The dependence of the conditions of low-temperature treatment of cellulose on the absorption, hydrophilicity and structure of cellulose fiber is established from the standpoint of the thermodynamic method. Optimum conditions are revealed conditions of freezing wet cellulosic fibers to improve the hydrophilicity and ability formation of links of cellulose. The minimum water content under different conditions of low-temperature treatment of cellulose for the formation of water clusters and ice formation was established. The results of the density measurements by the gradient column method and the sorption of the direct green trisazo dye are consistent with the regularities found in the measurement of the enthalpy of wetting and sorption isotherms.

**Keywords:** cellulose, modification, the low temperature, the heat of hydration, structure, hydrophilicity, absorption.

### References

1. Smolin A.S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 1. Tekhnologiya proizvodstva i obrabotki bumagi i kartona*. [Pulp and paper technology. Paper and paperboard manufacturing. Part 1. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, 2005, vol. 2, 423 p. (in Russ.).
2. Klenkova N.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1954, vol. 27, no. 4, pp. 433–437. (in Russ.).
3. Flyate D.M., Grunin Yu.B. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1974, vol. 47, no. 12, pp. 2739–2741. (in Russ.).
4. Reyzin'sh R.E., Laka M.G. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 16–21. (in Russ.).
5. Osovskaya I. *Cellucon-93*, Lund, 1993.
6. Osovskaya I.I., Baykova V.S., Novoselov N.P. *Sbornik dokladov XV Mezhdunarodnoy konferentsii po termi-cheskomu analizu i kalorimetrii v Rossii (RTAS-2016)*. [Collection of reports of the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)]. St. Petersburg, 2016, vol. 1, pp. 499–502. (in Russ.).
7. Grebennikov S.F., Aitova A.N., Abramova Ye.S. *Khimicheskiye volokna*, 2018, no. 3, pp. 41–47. (in Russ.).
8. Ur'yash V.F., Gruzdeva A.Ye. *Termodinamika biologicheskii aktivnykh veshchestv*. [Thermodynamics of biologically active substances]. Saarbrücken, 2017, 684 p. (in Russ.).
9. Larina V.N., Ur'yash V.F., Kokurina N.Yu., Novoselova N.V. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 1, pp. 168–171. (in Russ.).
10. Osovskaya I.I., Baikova V.S., Avakumova A.V. *Fibre Chemistry*, 2015, vol. 47, no. 3, pp. 161–165.
11. Osovskaya I.I., Baykova V.S., Poltoratskiy G.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 175–180. (in Russ.).
12. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 512 p. (in Russ.).
13. Mel'nikov B.N., Vinogradova G.I. *Primeneniye krasiteley*. [The use of dyes]. Moscow, 1986, 240 p. (in Russ.).
14. Ioelovich M. *SITA*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 35–44.
15. Malm E., Bulone V., Wickholm K., Larsson P.T., Iversen T. *Carbohydrate Research*, 2010, vol. 345, pp. 97–100.
16. Papkov S.P., Faynberg E.Z. *Vzaimodeystviye tsellyulozy i tsellyuloznykh materialov s vodoy*. [The interaction of cellulose and cellulosic materials with water]. Moscow, 1976, 231 p. (in Russ.).
17. Grunina N.G., Vinokurova R.I. *Vestnik MarGTU. Les. Ekologiya. Prirodopol'zovaniye*, 2007, no. 1, pp. 52–54. (in Russ.).
18. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Talantsev V.I., Safin R.G., Prosvirnikov D.B. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 1, pp. 46–48. (in Russ.).
19. Akim E.L., Smolin A.S. *Khimicheskiye volokna*, 2018, no. 4, pp. 81–89. (in Russ.).

Received March 15, 2019

Revised March 22, 2019

Accepted April 29, 2019

**For citing:** Osovskaya I.I., Antonova V.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 359–364. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045324.

\* Corresponding author.