

УДК 676.026

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА ГИДРОФИЛЬНОСТЬ И СВЯЗЕОБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

© *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*

При использовании целлюлозных волокон для получения бумаги основную роль играет состояние поверхности волокна и его способность к адгезионно-когезионному взаимодействию. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и шероховатость, химическая неоднородность, зависящая от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, приводящая к образованию более прочной связи между волокнами. Модификацию поверхности волокна проводили посредством частичного кислотного гидролиза. Исследование направлено на оптимизацию гидролиза, выбор методов его контроля, на получение физико-химических и физико-механических характеристик частично гидролизованной целлюлозы, на повышение способности к связеобразованию целлюлозного волокна. Разработан способ получения модифицированной целлюлозы с улучшенными адгезионно-когезионными свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных волокон при гидролизе. Получены закономерности активации поверхностных свойств целлюлозных волокон. Показано влияние частичного кислотного гидролиза на развитие поверхности волокна в отсутствие «мокрого» размола при дефиците воды. Установлено влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул целлюлозы на связеобразующую способность модифицированной целлюлозы. Установлено оптимальное содержание коротких цепей макромолекул целлюлозы, которое составляет 12%. Такое содержание коротких цепей модифицированных волокон кислотным гидролизом обнаружено при температуре 363 К и времени воздействия 40 с; при этих оптимальных условиях прочность опытных отливок увеличивается на 70%.

*Ключевые слова:* целлюлоза, модификация, частичный кислотный гидролиз, растворимость, теплоты гидратации, структура, гидрофильность, сорбция паров воды, прочность.

### *Введение*

При получении бумаги исходные целлюлозные волокна подвергаются интенсивной механической обработке, которая приводит к механическому разрыву части макромолекул [1–7]. Молекулярно-массовое распределение полимера сдвигается в сторону образования фракций с пониженной средней степенью полимеризации. Это относится особенно к поверхностным слоям обрабатываемых волокон. Поверхность фибрилл, совершенно плотно упакованных до размола, становится затем доступной для проникновения жидкостей. Этот слой гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлоз (НМФ) очень важен для образования прочной водородной связи в процессе получения бумаги [8, 9]. Необходимо отметить, что количественное содержание гемицеллюлоз не является надежной характеристикой бумагообразующих свойств целлюлозы, поскольку в связеобразовании волокон наибольшую роль играют поверхностные слои, составляющие незначительную часть от общей массы волокна [10].

Новым в работе является исследование связеобразующей способности целлюлозных волокон, активированных путем химических или физических воздействий с образованием на поверхности низкомолекулярных фракций. Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция в результате воздействия водных растворов кислот. Меняя концентрацию, температуру активирующего агента и продолжительность

---

*Осовская Ираида Ивановна* – профессор, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

*Антонова Вероника Сергеевна* – аспирант, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: iraosov@mail.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

реакции, можно добиться различной степени гидролиза целлюлозного волокна. Исследование направлено на оптимизацию гидролиза, выбор методов его контроля, получение физико-химических и физико-механических характеристик частично гидролизованной целлюлозы, на повышение ее способности к связеобразованию при получении бумаги.

Целью данного исследования является получение бумаги из влажных целлюлозных волокон в отсутствии фибриллирования аэродинамическим способом формования (АДФ) посредством модификации поверхности волокна кислотным гидролизом.

### *Экспериментальная часть*

Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной беленой целлюлозы из листовых пород древесины Архангельского ЦБК (содержание  $\alpha$ -целлюлозы – 89.2 масс.%, содержание лигнина – следы, смолы и жиры – 0.2 масс.%, зольность – 0.4%). Поверхностную деструкцию целлюлозы осуществляли гидролизом 2 Н раствором  $H_2SO_4$  при 363 К в течение 0–300 с при модуле 1 : 50. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили метод калориметрии с использованием калориметра с изотермической оболочкой, погрешность измерений – 0.5% [11, 12]. Подготовка образцов для калориметрии проводилась по методике [6]. Калибровка калориметра проводилась по общепринятым стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде [6]. Изотермы сорбции измеряли статическим методом сорбции [6, 13, 14]. Погрешность измерений статического метода сорбции – 5%. Образование низкомолекулярных фракций контролировали по увеличению растворимости в 1-, 5- и 10%-ных водных растворах гидроксида натрия [15, 16]. Результаты механических испытаний полученных отливок определены по стандартной методике [17]. Обработка частично гидролизованных волокон натрий боргидридом ( $NaBH_4$ ) с целью блокирования карбонильных групп целлюлозы проводилась по методике [6].

### *Обсуждение результатов*

Экспериментальные данные растворимости целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций представлены на рисунке 1.

Полученные результаты (рис. 1) показывают увеличение растворимости гидролизованной целлюлозы вследствие образования на поверхности волокна коротких цепей макромолекулы целлюлозы, растворимых в водных растворах едкого натра. Известно [15, 16], что в 10%-ном растворе NaOH растворяются гемичеселлюлозы и деструктированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ( $СП^{298}_{жвнк}$ ) не более 100-150.

Из рисунка 1 следует, что в результате кислотного гидролиза количество образовавшихся НМФ (n) составляет 12, 16 и 28% для целлюлозы, обработанной 2 Н раствором  $H_2SO_4$  в течение 40, 60 и 300 с соответственно.

На рисунке 2 представлены интегральные энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой.

Макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал [18]. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции [15] позволяет создать такие условия гидролиза, при которых образование содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы происходит в основном только на поверхности волокна. Из рисунка 2 следует, что влагосодержание, соответствующее предельному насыщению функциональных групп молекулами воды, указывает на увеличение содержания активных центров, доступных к взаимодействию с водой с выделением тепла при оптимальных условиях гидролиза. Теплота смачивания целлюлозы после кислотного гидролиза в течение 40 с увеличивается; при гидролизе в течение 300 с тепловой эффект значительно снижается. Потери волокна при гидролизе в течение 40 с составляют 0.9%, при обработке в течение 300 с – 4.8%. Погрешность измерений – 5%.

Образование на поверхности волокна пластичных, подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы, редуцирующих карбонильных групп увеличивает гидрофильность целлюлозы; с другой стороны, повышение кристалличности вследствие растворимости аморфной фазы при гидролизе снижает гидрофильные свойства целлюлозы. Конкуренция двух названных процессов отражается на теплотах смачивания. Следовательно, увеличение  $\Delta H$  в начальный период гидролиза связано с увеличением гидрофильности поверхностного слоя волокна, при этом удельная величина  $\Delta H$  повышается незначительно.

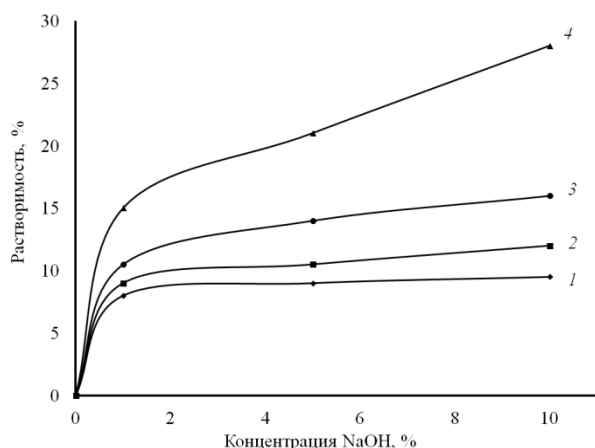


Рис. 1. Растворимость целлюлозы в водных растворах едкого натра различных концентраций. 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=40$  с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=60$  с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=300$  с)

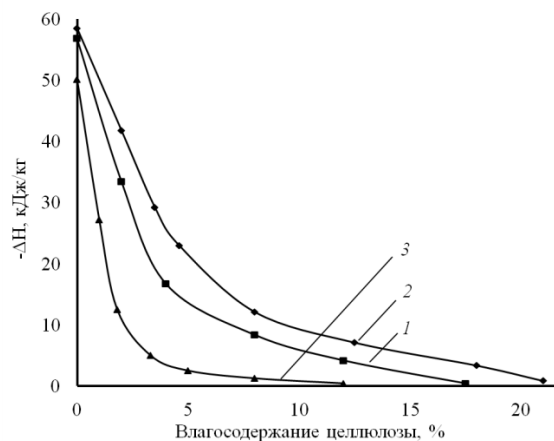


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания от влагосодержания целлюлозы. 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=40$  с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=300$  с)

Результаты, полученные методом калориметрии, согласуются с данными равновесной сорбции (рис. 3). Сорбция паров воды при  $p/p_0=0.975$  (время гидролиза – 40 с) увеличивается с 0.33 до 0.36 г  $H_2O/g$  а.с.ц., в то время как при более длительном гидролизе (300 с) поглощение паров воды капиллярной системой целлюлозного волокна резко снижается и составляет 0.26 г  $H_2O/g$  а.с.ц.

На рисунке 4 представлены результаты механических испытаний полученных отливок. Как следует из рисунка 4, частичный кислотный гидролиз ( $\tau=40$  с) способствует увеличению прочности опытных отливок на 70%. При горячем прессовании низкомолекулярные фракции, не растворимые при обычной температуре, становятся растворимыми, образуя прочные водородные связи, ответственные за прочность бумаги. В процессе окончательного высушивания бумажного полотна на сушильных цилиндрах образовавшийся гель из растворимых НМФ осуществляет сегментальную совместимость отдельных элементов надмолекулярной структуры материала. Обработка частично гидролизованных волокон натрий боргидридом ( $NaBH_4$ ) с целью блокирования карбонильных групп целлюлозы показала снижение прочности бумаги из гидролизованных волокон, обработанных  $NaBH_4$ , на 27%.

Естественно ожидать, что гидролизованное волокно оказывается более или менее поврежденным в зависимости от условий гидролиза. В связи с этим необходимо проследить влияние гидролиза на прочность отдельного волокна, которую определенным образом характеризует нулевая разрывная длина ( $BL_0$ ), определенная по стандартной методике [17]. Результаты представлены на рисунке 5.

Как следует из рисунка 5, прочность  $BL_0$  изменяется незначительно при оптимальном времени воздействия. При длительном воздействии происходит резкое снижение прочности, которое, безусловно, отражается на прочности бумаги.

Практическая значимость – в использовании результатов исследования для производства бумаги, полученной АДФ, трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон [19] и флафф-целлюлозы. В настоящее время исследователи обращаются к поиску методов, направленных на получение бумаги аэродинамическим способом формования, которое имеет преимущество в использовании в районах с дефицитом пресной воды и без существенных затрат энергии [19–21]. Мокрый размол целлюлозы – процесс энергоемкий и водозатратный (количество воды составляет 1 кг на 1 кг сухих волокон целлюлозы, остальные же 99 кг на 1 кг волокон используются в традиционном технологическом процессе только для транспорта волокнистого материала в процессе формирования полотна бумаги) [20]. Замена традиционного размола на подготовку целлюлозы АДФ является также значимой, обеспечивающей отсутствие производственных стоков и вредных выбросов в атмосферу, позволяет уменьшить габариты оборудования, необходимого для формирования полотна бумаги.

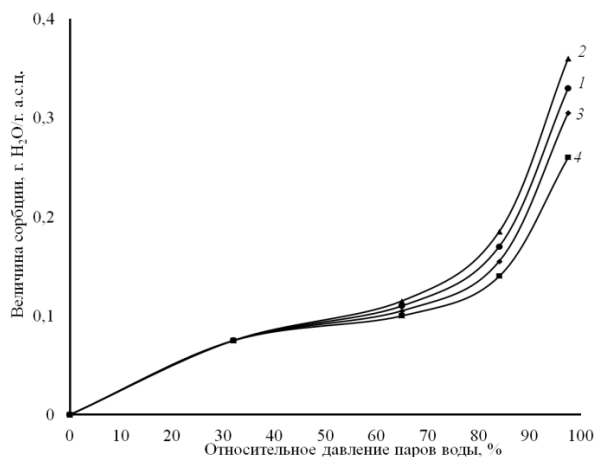


Рис. 3. Изотермы десорбции: 1 – исходная целлюлоза; 2 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=40$  с); 3 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=60$  с); 4 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=300$  с)

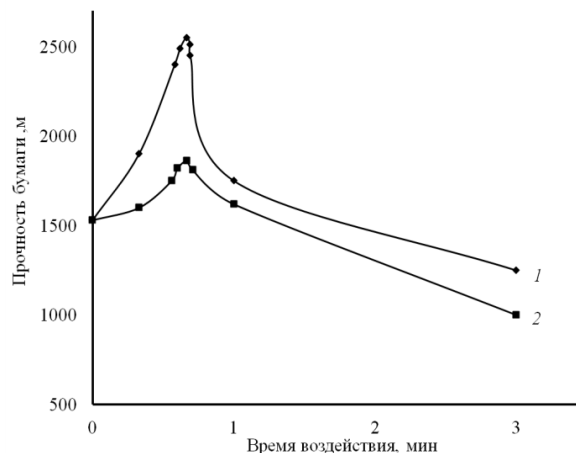


Рис. 4. Зависимость прочности бумаги (BL) от времени воздействия кислотного гидролиза. 1 – целлюлоза после кислотного гидролиза ( $\tau=40$  с); 2 – гидролизованная целлюлоза, обработанная  $\text{NaBH}_4$

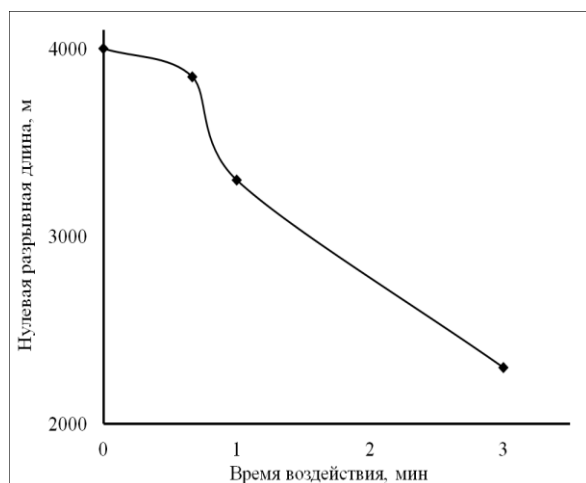


Рис. 5. Зависимость прочности нулевой разрывной длины ( $BL_0$ ) от времени воздействия кислотного гидролиза

## Выводы

1. Разработан новый способ получения модифицированной целлюлозы с улучшенными связеобразующими свойствами посредством поверхностной деструкции влажных целлюлозных волокон при гидролизе.
2. Установлено влияние коротких цепей и редуцирующих карбонильных групп макромолекул целлюлозы на гидрофильность и бумагообразующие свойства модифицированной целлюлозы. Установлено оптимальное содержание коротких цепей макромолекул целлюлозы, которое составляет 12%. Такое содержание коротких цепей модифицированных волокон кислотным гидролизом выявлено при температуре 363 К и времени воздействия 40 с, при которых прочность опытных отливок увеличивается на 70%.
3. Показана возможность применения результатов исследования для производства бумаги, полученной АДФ в районах с дефицитом пресной воды, трехслойного вайт-лайнера из вторичных волокон и флафф-целлюлозы.

## Список литературы

1. Смолин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб., 2005. Т. 2. 423 с.
2. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М., 1983. 456 с.

3. Дулькин Д.А., Блинова П.А., Блинушова О.И. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 75–83.
4. Аким Э.Л., Абрамов И.Н. Размол как путь направленного изменения физико-механических свойств композиционных материалов на основе целлюлозы из лиственницы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №6. С. 38–44.
5. Смолин А.С., Бисальски М. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностные свойства целлюлозных гидросуспензий // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 183–192.
6. Байкова В.С., Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Влияние размола на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 175–180.
7. Технология целлюлозно-бумажного производства. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3. Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб., 2012. Т. 3. 294 с.
8. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
9. 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.
10. Байкова В.С., Осовская И.И., Ракина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. 2015. №6. С. 74–78.
11. 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 гос. технол. ун-та. 2010. №1. С. 168–171.
12. Аксельрод Г.З., Смолин А.С., Трухтенкова М.Е. Термодинамическое исследование системы целлюлоза-вода // Сборник трудов ВНИИБ. СПб., 1973. С. 59–68.
13. Внучкин А.В., Гребенников С.Ф. Сорбционные процессы: учеб. пособие. СПб., 2011. 145 с.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. 407 с.
15. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 624 с.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.И., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 512 с.
17. Иванов Н.Д., Зотова-Спановская Н.П. Испытание бумаги. М., 1951. 341 с.
18. Kanchanalai P., Temani G., Kawajiri Y., Realf M.J. Reaction kinetics of concentrated-acid hydrolysis for cellulose and hemicellulose and effect of crystallinity // BioResources. 2016. Vol. 11(1). Pp. 1672–1689.
19. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А., Малиновская Г.К., Куров В.С., Смолин А.С. Получение трехслойного вайтлайнера из вторичных волокон методом аэродинамического формования // Химические волокна. 2017. №1. С. 22–26.
20. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб., 2011. 56 с.
21. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В., Дробосюк В.М. Изготовление упаковочной бумаги методом аэродинамического формования // Тара и упаковка. 2011. №1. С. 35–39.

*Поступила в редакцию 17 июля 2019 г.*

*После переработки 26 сентября 2019 г.*

*Принята к публикации 1 октября 2019 г.*

**Для цитирования:** Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 315–320. DOI: 10.14258/jcrpm.2020016269.

Osovskaya I.I.\*, Antonova V.S. THE INFLUENCE OF SURFACE DESTRUCTION ON THE HYDROPHILICITY AND ABILITY TO FORM CONNECTIONS OF THE CELLULOSE FIBERS

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

When using cellulose fibers to produce paper, the main role is played by the state of the surface of the fiber and its ability to adhesive-cohesive interaction. The main indicators characterizing the surface of the fiber are development and roughness, chemical heterogeneity, depending on the presence of various functional groups, as well as structural heterogeneity of the surface layers, leading to the formation of a stronger bond between the fibers. The surface modification of the fiber was carried out by partial acid hydrolysis. The study is aimed at optimizing hydrolysis, choosing methods for its control, obtaining physicochemical and physicomachanical characteristics of partially hydrolyzed cellulose, and increasing the ability to bind cellulose fiber. A method has been developed for producing modified cellulose with improved adhesion-cohesive properties by surface destruction of wet cellulose fibers during hydrolysis. The patterns of activation of the surface properties of cellulose fibers are obtained. The effect of partial acid hydrolysis on the development of the surface of the fiber in the absence of "wet" grinding with water shortage is shown. The effect of short chains and reducing carbonyl groups of cellulose macromolecules on the binding capacity of modified cellulose has been established. The optimal content of short chains of cellulose macromolecules, which is 12%. Such a content of short chains of modified fibers by acid hydrolysis was detected at a temperature of 363 K and an exposure time of 40 s; under these optimal conditions, the strength of the experimental castings increases by 70%.

**Keywords:** cellulose, modification, partial acid hydrolysis, solubility, heat of hydration, structure, hydrophilicity, sorption of water vapor, strength.

### References

- 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 for the production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, 2005, vol. 2, 423 p. (in Russ.).
- Clark J. *Tekhnologiya tsellyulozy*. [Cellulose Technology]. Moscow, 1983, 456 p. (in Russ.).
- Dul'kin D.A., Blinova P.A., Blinushova O.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2007, no. 1, pp. 75–83 (in Russ.).
- Akim E.L., Abramov I.N. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*. 2012, no. 6, pp. 38–44.
- Smolin A.S., Baisal'ski M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 183–192 (in Russ.).
- Baykova V.S., Osovskaya I.I., Poltoratskiy G.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 175–180 (in Russ.).
- Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy v TsBP. Ch. 3. Nailuchshiy dostupnyye tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti*. [Pulp and paper technology. Automation, standardization, economics and environmental protection in the pulp and paper industry. Part 3. The best available technology in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, 2012, vol. 3, 294 p. (in Russ.).
- 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.).
- Grebennikov S.F., Aitova A.N., Abramova Ye.S. *Khimicheskiye volokna*, 2018, no. 3, pp. 41–47 (in Russ.).
- Baykova V.S., Osovskaya I.I., Rakitina G.V. *Izvestiya VUZ. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, no. 6, pp. 74–78 (in Russ.).
- Larina V.N., Ur'yash V.F., Kokurina N.Yu., Novoselova N.V. *Vestnik Kazanskogo gos. tekhnol. un-ta*, 2010, no. 1, pp. 168–171 (in Russ.).
- Aksel'rod G.Z., Smolin A.S., Trukhtenkova M.Ye. *Sbornik trudov VNIIB*. [Collection of works of VNIIB]. St. Petersburg, 1973, pp. 59–68 (in Russ.).
- Vnuchkin A.V., Grebennikov S.F. *Sorbtsionnyye protsessy: uchebnoye posobiye*. [Sorption processes: a training manual]. St. Petersburg, 2011, 145 p. (in Russ.).
- Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'*. [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow, 1970, 407 p. (in Russ.).
- Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 2010, 624 p. (in Russ.).
- Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.I., 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.).
- Ivanov N.D., Zotova-Spanovskaya N.P. *Ispytaniye bumagi*. [Paper test]. Moscow, 1951, 341 p. (in Russ.).
- Kanchanalai P., Temani G., Kawajiri Y., Realff M.J. *BioResources*, 2016, vol. 11(1), pp. 1672–1689.
- Midukov N.P., Yefremkina P.A., Malinovskaya G.K., Kurov V.S., Smolin A.S. *Khimicheskiye volokna*, 2017, no. 1, pp. 22–26 (in Russ.).
- Drobosyuk V.M. *Tekhnologiya izgotovleniya bumagi aerodinamicheskim sposobom*. [Aerodynamic paper technology]. St. Petersburg, 2011, 56 p. (in Russ.).
- Malinovskaya G.K., Litvinova L.V., Drobosyuk V.M. *Tara i upakovka*, 2011, no. 1, pp. 35–39 (in Russ.).

Received July 17, 2019

Revised September 26, 2019

Accepted October 1, 2019

**For citing:** Osovskaya I.I., Antonova V.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 315–320. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2020016269.

\* Corresponding author.