

В.Г. Ермолинский, О.П. Ковалева

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
В ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН
И ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Введение. Длительное время изучение физико-химических свойств студнеобразных дисперсий органических высокомолекулярных веществ и их разбавленных растворов, названных Г. Фрейндлихом лиофильными коллоидами, было ограничено рамками коллоидной химии. Традиционным объектом изучения лиофильных коллоидов были природные полимеры. Коллоидная химия полимеров как наука о лиофильных коллоидах прекратила своё существование в 40-х годах прошлого столетия с появлением работ Г. Штаудингера, П. Флори, В.А. Каргина, в которых было показано, что разбавленные растворы полимеров подчиняются правилу фаз, т. е. не являются коллоидными системами, что послужило толчком к развитию новой области физической химии – *физико-химии полимеров*.

К процессам набухания и диспергации высокомолекулярных соединений (ВМС) в жидкой среде были применены понятия об ограниченном или безграничном смешении двух жидкостей, и поверхность раздела между частицами полимера отрицалась. Согласно этим взглядам *волокно целлюлозы, хотя и твердое по агрегатному состоянию, является жидким телом по фазовому состоянию и равновесным состоянием целлюлозы является аморфное*. Подтверждением этого служила обратимость перехода природной целлюлозы Ц-I в гидратцеллюлозу Ц-II при обработке вискозного волокна щелочью и последующем нагреванием в глицерине.

Согласно основам *физико-химии полимеров*, двухфазность целлюлозы является кажущейся и изменение её свойств при различных воздействиях не вызывают подлинного фазового перехода. Среди других природных и синтетических полимеров целлюлоза отличается не только физико-механическими свойствами, но и высокой *реакционной способностью* к образованию химических соединений различных типов, вызывающих растворение целлюлозы. К одному из них относится *алкалицеллюлоза*, образующаяся при обработке целлюлозы водным раствором щелочей.

Материалы и методы. С целью получения конечного результата реакции и определения состояния термодинамического равновесия системы при заданных внешних условиях необходимо устранить «вредное влияние доступности структуры нативных волокон для щелочных растворов» [Шеден, 1969]. В производстве растворимой целлюлозы, в том числе и искусственных волокон, мерсеризация беленых хлопковых волокон обеспечивает проникновение щелочи в структуру нативного волокна. При этом не только щелочь, но и молекулы воды проникают в кристаллическую решетку целлюлозы II (мерсеризованной) и не могут проникнуть в решетку целлюлозы I (нативной).

Установленная обратимость системы «целлюлоза-растворитель» в глицерине (а не в воде, особые свойства которой не учитывались), а также отрицание существования поверхности раздела между частицами высокополимерного вещества и квазигомогенность мерсеризованных хлопковых волокон привела к выводу, что: «*подход к системе целлюлоза-вода, аналогичный подходу к коллоидным системам, в которых основные сорбционные процессы разыгрываются на поверхности и не затрагивают всей массы сорбента, сменяются взглядом на эти системы, как на такие, в которых протекают абсорбционные процессы*», что послужило основанием для оценки физико-химических свойств целлюлозы с позиций физико-химии полимеров.

Результаты и обсуждения. В соответствии с основными положениями физико-химии полимеров высокомолекулярные вещества, и в том числе целлюлоза, в зависимости от температуры должны находиться в стеклообразном, высокоэластическом или вязко-текучем состояниях. Созданные в рамках физико-химии полимеров теоретические основы технологии искусственных волокон должны были гарантировать высокую реакционную способность целлюлозы, например, предназначенной для получения вискозных волокон.

Разработанные технологии были внедрены на Братском и Байкальском целлюлозных заводах, которые производили целлюлозу по сульфатному способу с предварительным гидролизом, с последующей отбелкой и холодным облагораживанием. При этом для облагораживания целлюлозы использовали раствор едкого натра с концентрацией около 100 г/л. Известно, что при данной концентрации щелочного раствора происходит изменение элементарной ячейки целлюлозы с трансформацией целлюлозы Ц-I в Ц-II. При этом гидратцеллюлоза (Ц-II) является модификацией природной целлюлозы (Ц-I), кристаллическая решетка которой изменена в результате

поворота глюкозидных колец вокруг глюкозидных связей, что обуславливает её гидрофильные свойства. В зависимости от концентрации щелочи, температуры и природы целлюлозы можно получить волокнистый полуфабрикат, состоящий из смеси целлюлозы Ц-I и Ц-II, обладающий повышенной доступностью и соответствующей реакционной способностью. В завершающей стадии производства волокнистый полуфабрикат – целлюлоза для химической переработки или растворимая – подвергался высокотемпературной сушке, что приводило к появлению в целлюлозе труднодоступных участков и ухудшению реакционной способности при её взаимодействии с различными реагентами.

Снижение реакционной способности целлюлозы заставило исследователей пересмотреть предположение о переходе «от адсорбции к абсорбции» и связать массообменные процессы с образующимися капиллярами в толще клеточных стенок, т. е. была признана зависимость реакционной способности от скорости проникновения реагентов вглубь волокон целлюлозы. Так было сформировано представление о целлюлозе для химической переработки как о капиллярно-пористом материале.

Поскольку жизнеспособность обновлённой теории массопереноса, в которой движущей силой было капиллярное течение жидкости, вызывала сомнение, то не случайным оказался поиск вероятного источника проблем: *«интересно выяснить, не снижается ли проницаемость пористой структуры волокон в результате неправильно построенного процесса варки, отбелки, и прочих процессах подготовки целлюлозы к химической переработке»* [Папков, 1981]. Возникшие опасения подтвердились в работах [Цилипоткина, 1981]: *«результаты проведенных исследований на целлюлозах отечественного производства различного происхождения и полученных различными способами показали, что все они являются практически непористыми»*. Был сделан вывод, что такая структура возникла в результате протекания двух процессов: первый из них – осаждение из водных растворов низкомолекулярных фракций целлюлозы, которые при высокотемпературной сушке образуют монолитные пленки, перекрывающие поры; второй процесс – это коллапс стенок капилляров (пор). Одно из предложений, предотвращающих коллапс стенок капилляров и, соответственно, повышающих реакционную способность целлюлозы, сводилось к её переводу в застеклованное состояние путем замены воды, пластифицирующую целлюлозу, на жидкость, которая не взаимодействует с волокном и не снижает температуру стеклования.

Однако в рамках *физико-химии полимеров* не удалось решить проблему активации целлюлозы, поскольку результат исследований ориентировался на такой показатель, как *температура стеклования целлюлозы* (220 °С). Снижение скорости массообмена в волокнистой суспензии послужило причиной неудачного внедрения технологии облагораживания сульфитной целлюлозы на Амурском ЦКК. Решение проблемы видели в организации производства растворимой целлюлозы в непосредственной близости к комбинату, вырабатывающему древесную целлюлозу без промежуточной сушки. Однако данное предложение посчитали экономически нецелесообразным.

Известный способ сохранения и повышения реакционной способности целлюлозы заключается в обработке влажного полотна целлюлозы перед сушкой поверхностно-активными веществами [Малиновская, 1981]. Эффективность способа разработчики связывали с адсорбционными свойствами волокон целлюлозы как коллоидного капиллярно-пористого материала. С целью предотвращения образования труднодоступных участков за счёт уменьшения внутренней поверхности волокон при сушке алкалицеллюлозы широко применяются смачивающие и эмульгирующие вещества, а также защитные коллоиды. Отталкиваясь от опыта переработки хлопковых волокон, поведение волокон древесной целлюлозы при сушке необходимо рассматривать в зависимости от условий их получения, формирующих мозаичность (или энергетическую неоднородность) их поверхности.

В классическом сульфатном процессе варки целлюлозы фронт делигнификации продвигается от люмена к срединной пластинке. На этом пути в волокнах целлюлозы возникает сильное диффузионное сопротивление, связанное с наличием вокруг канала клетки устойчивого слоя с более высокой степенью кристалличности углеводов. Является ли это свойство последнего слоя клеточной стенки природным или результатом сульфатной варки до сих пор не выяснено.

Значительная часть материала, расположенного вокруг люмена, удаляется при сульфатной варке с предгидролизом. При этом отмечается сходство между *сульфитной варкой с последующей щелочной обработкой целлюлозы* или *предварительным гидролизом с последующей сульфатной варкой*. Предгидролизная обработка как бы сглаживает разницу в реакционной способности между сульфитной и сульфатной целлюлозой, но не устраняет её целиком, и сульфитная целлюлоза более реакционноспособна, чем сульфатная. Примечательно, что данное свойство волокон сульфитной целлюлозы сохраняется и после их сушки.

Известно, что характерной особенностью водных дисперсий высокомолекулярных соединений является образование различных микроагрегатов типа мицелл, которые могут катализировать протекающие в них реакции. Таким образом, наблюдается своего рода мицеллярный катализ, способный в значительной степени повышать скорость различных процессов. Причиной образования мицеллоподобных кластеров являются *гидрофобные взаимодействия*, которые ускоряют химические реакции за счет сближения и повышения концентрации реагирующих веществ, накапливающихся в мицеллах. Образование межцепных ассоциатов в результате гидрофобных взаимодействий, а, следовательно, и их каталитическое воздействие зависит от гидрофобности используемых веществ.

Традиционно сравниваются образцы целлюлозы, структура волокон которых была сформирована в стандартных условиях, т. е. после вытеснения отработанных варочных растворов водой и последующей сушкой. Однако если небеленую сульфатную целлюлозу не промывать и оставить в массе растворенные вещества черного щелока, то реакционная способность такой целлюлозы будет выше, чем сульфитной. Зависимость реакционной способности предгидролизной целлюлозы от её доступности к проникновению реагентов при кислородно-щелочной обработке (КЩО) отражена в табл. 1 [Ермолинский, 2008].

Из табл. 1 видно, что степень делигнификации целлюлозы после КЩО, в режиме окислительного щелочения и при использовании в качестве щелочного реагента активную часть черного щелока, составляет 40%. Образцы целлюлозы после КЩО в присутствии активной части черного щелока могут быть добелены без применения молекулярного хлора, показатели качества беленой целлюлозы представлены в табл. 2. Следует отметить, что промывка небеленой целлюлозы с удалением из массы растворенных веществ сопровождается уменьшением внутренней поверхности волокон, и последующая КЩО в среде раствора гидроксида натрия не позволяет получить целлюлозу с требуемыми показателями качества [Ермолинский, 2008].

Возможность осуществления КЩО непромытой целлюлозы в мягких условиях окислительного щелочения позволяет отнести предгидролиз к начальной, а мерсеризацию к конечной стадии формирования структуры гидрофильной гидратцеллюлозы. По убывающей степени гидрофильности волокна целлюлозы для химической переработки можно расположить в следующий ряд: хлопковая целлюлоза после мерсеризации > сульфитная после горячего облагораживания > сульфатная предгидролизная после холодного облагораживания.

Таблица 1

**Физико-химические показатели растворимой целлюлозы
после кислородно-щелочной обработки**

**Physical and chemical parameters of soluble cellulose
after oxygen-alkaline treatment**

Вид целлюлозы	Условия обработки				Физико-химические показатели целлюлозы		
	остаточная щелочность, г/л ед. Na ₂ O	давление O ₂ , МПа	температура, °С	продолжительность, мин	жесткость, перм. ед.	вязкость 1% м.а. раствора мПа·с	содержание α-целлюлозы, %
Кордная	Небеленая целлюлоза				102,0	41,3	96,6
	2,80	0,80	110	60	30,0	20,3	95,5
	2,80	0,15	80	60	58,0	30,0	96,7
	2,80*	0,15	80	60	64,0	19,5	95,2
	Небеленая целлюлоза				95,0	45,0	94,2
	3,20	0,15	80	60	57,0	35,0	93,9
	Небеленая целлюлоза**				103,1	50,9	94,2
	2,06	0,2	85	60	57,4	40,8	93,9
Вискозная	Небеленая целлюлоза**				65,0	18,5	94,0
	3,60	0,15	80	60	38,0	17,0	93,8
	Небеленая целлюлоза**				68,3	20,0	93,16
	3,00	0,20	80	60	38,2	18,4	93,3
	Небеленая целлюлоза**				68,0	19,6	94,1
	4,00	0,20	80	60	43,4	18,4	93,6
	Небеленая целлюлоза**				77,0	18,7	94,1
	1,90	0,20	95	50	38,2	17,0	93,6

Примечание: *КЩО промытой целлюлозы с расходом NaOH, обеспечивающим концентрацию щелочного реагента 2,8 г/л. **КЩО образцов целлюлозы, отобранных с промышленных потоков, производилась в НИЛ Байкальского ЦЗ.

Проблемы промышленного производства растворимой целлюлозы были решены при использовании в качестве сырья волокон хлопковой и сульфитной целлюлозы; в то время как аналогичные проблемы в произ-

водстве сульфатной целлюлозы оставались в связи с её гидрофобизацией при сушке и соответствующего восстановления «диффузионного барьера», ликвидированного на стадии предгидролиза.

В соответствии с положениями физико-химии полимеров предотвратить снижение реакционной способности целлюлозы предлагалось замещением воды другой жидкостью перед сушкой и переводом целлюлозы в застеклованное состояние, поскольку принято считать, что по сравнению с целлюлозой, используемой для получения бумаги и картона, гидратцеллюлоза отличается только химической чистотой и однородностью [Добрынин, 1981].

Таблица 2

Физико-химические показатели беленой целлюлозы после КЩО в присутствии активной части черного щелока

Physical and chemical parameters of bleached cellulose after KSHO in the presence of the active part of black liquor

Вид растворимой целлюлозы	Показатели качества			
	вязкость, мПа·с	содержание α-целлюлозы, %	белизна, %	реакционная способность, % CS ₂ /NaOH
Кордная	17,5–21,0	97,0–97,2	87,0–87,5	100/13
Вискозная	11,0–13,0	93,5–94,0	87,0–90,0	80/11

В несколько измененной форме теоретические выкладки были перенесены в область бумажного производства. Например, отмечается положительная роль воды при формировании влажного полотна бумаги: силы поверхностного натяжения воды вносят наиболее существенный вклад в общую прочность влажного полотна. Также уточняется, чем ниже степень гидрофильности, тем меньшее значение будут иметь силы поверхностного натяжения жидкости, и больший вклад в общую прочность должны внести другие составляющие взаимодействия частиц во влажном полотне [Начинкин, 1985]. При этом не забыто и понятие о застеклованном состоянии целлюлозы, которое и определяет прочностные свойства бумаги: «*вследствие повышения температуры целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза переходят из высокоэластичного в стеклообразное состояние. Изменение физического состояния в процессе сушки обуславливает фиксацию межмолекулярных связей. Именно этим объясняется увеличение механической прочности полотна при сушке в 3-5 раз*» [Аким, 1979].

Вывод об определяющей роли стеклообразного состояния целлюлозы присутствует при объяснении зависимости плотности, дезактивированной алкалицеллюлозы и прочностных показателей бумаги от чередующихся циклов увлажнения и сушки (тепло-влажностная обработка). Отправной точкой при объяснении наблюдаемых явлений служило представление о пластифицирующем свойстве воды, в присутствии которой происходит переход аморфных областей целлюлозы в высокоэластическое состояние, а при сушке – их частичное застекловывание. При чередовании циклов увлажнения-сушка увеличивается продолжительность нахождения целлюлозы в высокоэластическом состоянии, что способствует более полному протеканию релаксационных процессов, приводящих к уплотнению целлюлозы [Папков, 1976].

Следует отметить, что необходимость активации целлюлозы на отечественных предприятиях возникла после сушки целлюлозы как растворимой, так и предназначенной для производства бумаги. В то же время на зарубежных предприятиях проблема активации не возникала, она предупреждалась технологией, основанной на положениях коллоидной химии биополимеров о фазовом состоянии целлюлозы и природе контактов между элементами структуры её волокон и между волокнами в бумажном полотне [Kontturi, 2005].

Определение фазового состояния полимеров составляет основу для решения технологических задач, связанных с получением полимерных материалов. Многочисленные исследования растворов ВМС показали, что в них существуют агрегаты молекул, и довольно редко образуются идеальные растворы, подчиняющиеся статистической теории (П. Флори и Г. Штаудингер) растворения цепных молекул. Развитие процессов ассоциации служит основным фактором, который обуславливает признаки, разделяющие идеальные растворы ВМС и лиофильные коллоидные системы.

Наиболее развиты процессы ассоциации в высокомолекулярных веществах с неоднородными по полярности (мозаичными) молекулами; таковы многие природные макромолекулы: белки, липиды, крахмал, целлюлоза и ее производные. Повышение концентрации биополимеров в системе обуславливает переход к структурированным системам – студням (гелям). В связи с этим, а также с представлениями П.А. Ребиндера о природе лиофильных коллоидных систем как термодинамически равновесных гетерогенных дисперсий, закономерности диалектики развития науки (отрицание отрицания) проявились в новых тенденциях сближения между теорией растворов ВМС, твердых полимерных веществ и коллоидных систем (Щукин Е.Д. и др. Коллоидная химия: учебник. М.: Высшая школа, 1992).

На основании опыта развития физико-химии полимеров коллоидная химия вновь включает полимеры как объект исследования. Один из разделов коллоидной химии является *физико-химическая механика дисперсных структур* и учение о структурообразовании дисперсных систем П.А. Ребиндера. Задачей физико-химической механики является получение дисперсных структур с заданными механическими свойствами. Структурно-механические свойства дисперсных систем полимерных фаз в большой степени зависят от числа и силы контактов между частицами. Срачивание частиц полимерной фазы с образованием большего числа контактов между ними (водородных, ван-дер-ваальсовых или гидрофобных связей) и приводит к появлению структур гелей различного типа, характеризующихся определенными механическими свойствами.

Современное развитие науки о полимерах и технологии подтвердило правильность коллоидно-химического подхода к полимерным системам как гетерогенным системам, свойства которых определяются межфазными и поверхностными явлениями и взаимодействиями [Malm et al., 2010, Kargazadeh et al., 2012, Kanchanalai, 2016].

Известно, что механизм структурообразования оказался единым не только для процессов твердения минеральных вяжущих веществ, металлов и гидрогелей мыл, но и для процессов структурообразования полимеров и белков. Он заключается в том, что частицы твердой фазы, взвешенные в жидкой среде, взаимодействуют ван-дер-ваальсовыми молекулярными силами сцепления по наименее лиофильным участкам поверхности, наименее защищенными сольватными оболочками. На первом этапе элементы структуры связаны так называемыми «коагуляционными» контактами, значительно менее прочными, чем фазовые контакты. В отличие от фазовых контактов, когда частицы срастаются по достаточно большим (по сравнению с молекулярными размерами) участкам их поверхности, коагуляционные контакты могут быть точечными. Вместе с тем они обеспечивают возможность последующего образования фазовых контактов. При отсутствии возможности реализации фазовых контактов между частицами в систему вводят дополнительный компонент – связующее вещество.

К особому случаю относится решение технологических задач получения материалов из кристаллизующихся полимеров, проходящих стадию гелеобразования с образованием диссипативной структуры, сетка которой может быть сшита стеклообразными доменами или мицеллярными кристаллитами. Последнее обстоятельство является причиной возникновения структурной микрогетерогенности в клеточной стенке как основного фак-

тора определяющего доступность внутренней поверхности волокон целлюлозы для химических реагентов.

Таким образом, теоретической основой химической переработки целлюлозосодержащих материалов служат два научных направления: физико-химия полимеров и коллоидная химия биополимеров, но в обоих случаях фактор доступности волокон играет решающую роль. Связывая фактор доступности с понятием активации целлюлозы, следует отметить, что механизм этого процесса заключается в уменьшении размеров кристаллитов (мицелл) и соответствующего увеличения внутренней поверхности волокон целлюлозы, т. е. количеству субмикроскопических каналов, участвующих в процессе набухания.

Проблема активации возникает в том случае, когда не уделяется должного внимания процессам структурообразования в волокнистой суспензии, происходящим при варке, промывке и отбелке целлюлозы. Замедление структурообразования и есть активация как в технологии целлюлозы, так и в технологии бумаги. В коллоидной химии понятие структуры и структурообразования принято связывать именно с коагуляцией, в процессе которой происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы с резким увеличением прочности системы. В результате структурообразования свободнодисперсная система может перейти в связнодисперсную систему.

Для связнодисперсных систем типичными являются *конденсационно-кристаллизационные структуры*, образование которых происходит путем непосредственного химического взаимодействия частиц или их срастания с образованием жесткой объемной структуры. Если частицы аморфные, то структуры, образующиеся в дисперсных системах, принято называть конденсационными, если частицы кристаллические, то структуры являются кристаллизационными.

Структурообразование в волокнистых суспензиях происходит за счет образования связей между группами или участками цепей, не взаимодействующих с растворителем. Единый механизм скрепления элементов структуры волокнистых суспензий и в сухом полотне бумаги принят в физико-химии полимеров (ФХП) и в физико-химической механике дисперсных систем (ФХМ). Отличием их являются слагаемые данного механизма: в ФХП – вода (пластификатор, поверхностное натяжение, растворитель), высокоэластическое (подвижность полимерной матрицы) и застеклованное состояние (на молекулярном уровне). В ФХМ к таким слагаемым относятся: вода (гидрофобное взаимодействие, коагуляция), набухшее состояние (внутренняя поверхность) и фазовые связки. При этом основным факто-

ром, определяющим прочность структуры, является степень гидрофобности (гидрофильности) его элементов. По убывающей степени гидрофобности неразмолотые волокна целлюлозы можно расположить в следующий ряд: природная хлопковая целлюлоза > сульфатная целлюлоза > предгидролизная сульфатная целлюлоза > сульфитная целлюлоза > сульфитная целлюлоза для химической переработки > хлопковая мерсеризованная. В соответствии со степенью гидрофобности видов целлюлозы изменяется мозаичность (энергетическая неоднородность) поверхности волокон, определяющая их физико-механические свойства.

Гидрофобная природа отдельных компонентов клеточной стенки обуславливает высокую прочность и пониженную доступность для реагентов внутренней поверхности волокон целлюлозы как в увлажненном, так и в сухом состоянии. Наоборот, низкая прочность и высокая скорость массообмена связана с гидрофильным характером волокон целлюлозы. При сушке гидрофильное волокно гидратцеллюлозы сморщивается и опадает; получается волокно, отличное от природного – плотное, гомогенизированное, стекловидное волокно, не набухающее в воде и не фибриллирующее. Гидратцеллюлозные материалы фактически не обладают адгезией между волокнами, в виде волокон не способны к структурообразованию, в сухом состоянии проявляют низкую прочность листа. Более прочная структура волокон наблюдается у высушенных образцов сульфатной предгидролизной целлюлозы, состоящей из смеси целлюлозы Ц-I и Ц-II.

Физико-химия полимеров не рассматривает природу взаимодействия частиц во влажном бумажном полотне и её трансформацию при его сушке, ограничиваясь представлениями о стянутой структуре, фиксируемой стеклообразными доменами. Поскольку за основной тип связи между ороговевшими волокнами в структуре сухого полотна бумаги приняты стеклообразные домены, бумагу отнесли к композиционным материалам. Признается капиллярно-пористый коллоидный характер структуры бумаги, бумажную массу представляют как систему, обладающую обратимой тиксотропно-коагуляционной структурой.

Известно, что в дисперсных системах в зависимости от природы действующих сил сцепления различают два основных типа структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. Превращение первого типа структуры во второй на практике происходит при высушивании или прессовании коагуляционных структур. Примером такого превращения служат явления уплотнения и повышения прочности гидратцеллюлозных волокон и образцов бумаги при чередующихся циклах увлажнения и суш-

ки [Ермолинский, 2018]. Однако данное положение о процессе структурообразования в волокнистых суспензиях противоречит теории физико-химии полимеров: *«эта структура в процессе сушки постепенно переходит в более прочную, адгезионную структуру срастания, в которой основными силами связи между волокнами служат водородные связи, а силы трения достигают максимального значения, особенно при использовании волокон с шероховатой поверхностью»*.

Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах, к которым относится целлюлоза и бумага, рассматривают как отрицательную структурную составляющую расклинивающего давления, т. е. как дополнительный фактор притяжения между частицами. Для гидрофобных взаимодействий в волокнистых суспензиях основные предпосылки связаны с наличием у целлюлозной единицы целлюлозы двух гидрофильных и двух гидрофобных поверхностей.

Структурообразование в волокнистой суспензии можно представить как *золь-гель переход*, в этом случае гель является промежуточной стадией между золей и сухим веществом. В процессе варки и отбеливания фракции золь образуются в результате физико-химических превращений древесного вещества, а при изготовлении бумаги данная фракция образуется в результате механического диспергирования растительных волокон в процессе размола. В образующемся после размола волокон геле-контакты между агрегатами макромолекул целлюлозы обусловлены гидрофобными взаимодействиями, в результате которых и происходит слипание агрегатов по их неполярным участкам в соответствии с известными представлениями о роли воды в гидрофобных взаимодействиях.

В процессе сушки при испарении воды в перенасыщенных растворах образуются частицы новой фазы; их накопление вызывает в дальнейшем формирование прочной кристаллической структуры. В таких условиях формирование контактов между волокнами обуславливается образованием в контактных зонах фазовых связей. В образовании связей участвуют фазовые частицы веществ, растворенных и взвешенных в жидкой среде, а также водорастворимые вещества, содержащиеся в объеме волокон. Прочность возникающих между одними и теми же частицами дисперсных фаз контактов достигает максимальных значений в области наибольшего развития лиофобно-лиофильной мозаичности поверхности частиц [Урьев, 1998].

Мозаичность поверхности волокон целлюлозы, предназначенной для получения бумаги, определяется гидрофобной природой кристаллической части целлюлозы Ц-1, формирующей фундаментальное свойство её воло-

кон – липкость [Материалы симпозиума, 1962]. О слипании набухших поверхностей волокон как причине, обуславливающей прочность бумажного полотна, упоминал ещё в 1928 году Л.П. Жеребов. Явление липкости было подтверждено при исследовании поведения индивидуальных волокон при адсорбционном модифицировании поверхности волокон целлюлозы, вискозы и ацетилцеллюлозы катионными поверхностно-активными веществами (полиэтиленимин). Авторами [Амелина, 2001] было отмечено, что за счет ориентации молекул полиэтиленимина в адсорбционном слое происходила гидрофобизация волокон, при которой часть их поверхности была покрыта гидрофобными участками молекулами полиэтиленимина.

Слипанием волокон по их гидрофобным участкам, в соответствии с известными представлениями о роли воды в гидрофобных взаимодействиях, можно объяснить причину повышения прочности нитей из хлопковых волокон, набухших в воде при длительном увлажнении. С гидрофобизацией поверхности волокон сульфатной целлюлозы, содержащей 4-5% остаточного лигнина, связана возможность получения особо прочной бумаги. Благодаря гидрофобным взаимодействиям, дополняющим ван-дер-ваальсовы силы сцепления, в воде только *природное целлюлозное волокно* способно образовывать беспорядочную сетку (бумагу), и, несмотря на свою пористую структуру, обладает высокой механической прочностью без добавки связующих веществ, не уступающей по прочности алюминию или чугуну.

Выводы. Сравнивая представления физико-химии полимеров о структурообразовании в волокнистых суспензиях и целлюлозосодержащих материалах с трактовкой подобных явлений в физико-химической механике дисперсных систем, следует отметить наличие общей смысловой нагрузки. В первом случае снижение реакционной способности целлюлозы после холодного облагораживания и последующей высокотемпературной сушки связывается с наличием низкомолекулярных фракций (извлекаемых из глубинных слоев волокна), которые при высокотемпературной сушке откладываются в виде тонких пленок, перекрывающих поры. Во втором случае (ФХМ) процесс структурообразования в волокнистой суспензии представлен следующим образом: фазовые контакты возникают в системах с жидкой дисперсионной средой, содержащей растворённые вещества. При удалении дисперсионной среды (сушка) в результате пересыщения системы образуются зародышевые кристаллики новой фазы, которые срастаются в более или менее плотный кристаллизационный каркас. Возникновение фазы из пересыщенных растворов лежит в основе образования конденсационно-кристаллизационных структур. Скорость образования последних

регулируются способами, основанными на представлениях о гидрофобных взаимодействиях в биополимерах и энергетической неоднородности поверхности волокон целлюлозы.

Вследствие исключения понятия об индивидуальности волокон целлюлозы (Ц-1), предназначенных для производства бумаги, при анализе результатов исследований не учитывались равновесие Доннана, эффект Ребиндера, реология дисперсных систем, а также правило осадков Оствальда для объяснения температурной зависимости процесса набухания. При изменении представлений об эффекте Ребиндера, который заключается в *адсорбционном*, а не в *абсорбционном*, снижении прочности твердых тел, появилось такое понятие, как *химический размол*. Эффект Ребиндера основывается на уравнении Гриффитса, в котором прочность материала определяется с учетом не только размера дефекта или трещины, но и воздействия поверхностного натяжения. Таким образом, научные разработки, проведенные без учёта представлений физико-химической механики дисперсных систем, не в полной мере раскрывают сущность происходящих явлений в технологических процессах получения целлюлозосодержащих материалов.

Библиографический список

- Аким Э.Л. Обработка бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1979. 232 с.
- Амелина Е.А. и др. Взаимодействие индивидуальных волокон при адсорбционном модифицировании их поверхности // Вестник Московского ун-та. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 1. С. 49–54.
- Добрынин Н.А. и др. Технология получения целлюлозы с улучшенной реакционной способностью к вискозообразованию // Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы: сб. тез. докл. Рига, 1981. С. 203–207.
- Ермолинский В.Г. Использование активной части варочных растворов при экологической реконструкции производства сульфатной целлюлозы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. № 4. С. 34–38.
- Ермолинский В.Г. Ковалева О.П. Мнения и факты в теоретических основах технологий искусственных волокон и целлюлозно-бумажного производства // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 225. С. 213–225.
- Малиновская Г.К. и др. Влияние физико-химических свойств ПАВ на реакционную способность целлюлозы к вискозообразованию // Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы: сб. тез. док. Рига, 1981. С. 178–184.
- Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химик, 1985. С. 152.
- Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве // Материалы симпозиума : пер. с англ. В.А. Грибовского; под общ. ред. А.И. Бродоцкого. М.: Гослесбумиздат, 1962. 500 с.

Папков С.П. О механизме проникновения реагентов в целлюлозные материалы // Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы: сб. тез. докл. Рига, 1981. С. 5–17.

Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: 1976. 231 с.

Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы // Соровский образовательный журнал. 1998. № 6. С. 42–47.

Цилипоткина М.В. и др. О роли пористой структуры целлюлозы в процессах её этерификации // Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы : сб. тез. докл. Рига, 1981. С. 35–39.

Шеден М. Действие водных растворов щелочи на целлюлозу // Матер. симпозиума в Гренобле «Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз». М.: 1969. С. 177–190.

Kanchanalai P., Temani G., Kawajiri Y., Realff M.J. Reaction kinetics of concentrated-acid hydrolysis for cellulose and hemicellulose and effect of crystallinity // *BioResources*. 2016. Vol. 11(1). P. 1672–1689.

Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., Sheltnami R.M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers // *Cellulose*. 2012. No. 19. P. 855–866.

Kontturi E.J. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. 150 p.

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. P. 97–100.

References

Akim E.L. Obrabotka bumagi. М.: Lesn. prom-st', 1979. 232 p. (In Russ.)

Amelina E.A. i dr. Vzaimodeystvie individualnyh volokon pri adsorbcionnom modifizirovanii ih poverhnosti. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Himiy.* Seriyay 2, 2001, vol. 42, no. 1, pp. 49–54. (In Russ.)

Cilipotkina M.V. i dr. O roli poristoy struktury celulozy v procesah ee eterifikacii : sb. tez. dokl. Fizicheskie I fiziko-himicheskie aspekty aktivatsii cellulose : sbornik tez. Dokladov. Riga, 1981, pp. 35–39. (In Russ.)

Dobrynin N.A. i dr. Technologiya polucheniay celulozy s ulushchennoy reakcionnoy sposobnostuy k viskozoobrazovaniyu. *Fizicheskie I fiziko-himicheskie aspekty aktivatsii cellulose* : sb. tez. dokl. Riga, 1981, pp. 203–207. (In Russ.)

Ermolinsky V.G. Ispolzovanie aktivnoy chasti varochnyh rastvorov pri ekologicheskoy rekonstrukcii proizvodstva culfatnoy celulozy. *Cellulosa. Bumaga. Karton*, 2008, no. 4, pp. 34–38. (In Russ.)

Ermolinsky V.G., Kovaleva O.P. Opinions and facts in the theoretical foundations of artificial fiber and pulp and paper production technologies. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2018, is. 225, pp. 213–225. (In Russ.)

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.

Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., Sheltami R.M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenafbast fibers. *Cellulose*, 2012, no. 19, pp. 855–866.

Kontturi E.J. Surface chemistry of cellulose : from natural fibres to model surfaces. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. 150 p.

Malinovskaya G.K. i dr. Vliyanie fiziko-himicheskikh svoystv PAV na reakcionnyuy sposobnost celulozy k viskozobrazovaniyu : sb. tez. dokl. Fizicheskie i fiziko-himicheskie aspekty aktivatsii celuloze: sb. tez. dokl. Riga, 1981, pp. 178–184. (In Russ.)

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.

Nachinkin O.I. Polimernye mikrofiltry. Himik, 1985. 152 p. (In Russ.)

Osnovnye predstavleniya o voloknah, primenyaemykh v bumazhnom proizvodstve : sbornik tez. dokl. simpozium. Goslesbumizdat. 1962. 500 p. (In Russ.)

Papkov S.P. O mehanizme proniknoveniya reagentov v celuloznye materialy: sbornik tez. Dokladov Fizicheskie i fiziko-himicheskie aspekty aktivatsii celuloze : sb. tez. dokl. Riga, 1981, pp. 5–17. (In Russ.)

Papkov S.P., Fainberg E.Z. Vzaimodeystvie celulozy i celulozodergashchih materialov s vodoy. M.: 1976. 231 p. (In Russ.)

Sheden M. Deistvie vodnih rastvorov shchelochi na celulozu : sbornik tez. Dokladov simpozium Grenobl Himiya i biohimiya lignina, celulozy i gemi celuloz. M., 1969, pp. 177–190. (In Russ.)

Uryev N.B. Structured disperse systems. *Soros educational journal*, 1998, no. 6, pp. 42–47. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 12.11.2020

Ермолинский В.Г., Ковалева О.П. Реакционная способность целлюлозосодержащих материалов в технологии искусственных волокон и целлюлозно-бумажного производства // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 233. С. 228–245. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.228-245

Анализ результатов многочисленных исследований показывает, что регулирование свойств волокнистых полуфабрикатов, а также стабильность качества бумаги и картона возможны при условии учёта специфики процессов структурообразования в дисперсных системах, дисперсионной средой в которых является вода или её растворы на каждом этапе в многоступенчатых системах переработки целлюлозосодержащих материалов. В результате исключения из

теоретических основ технологии и практики целлюлозно-бумажного производства понятия об индивидуальности природных волокон целлюлозы, предназначенной для производства бумаги, все исследования физико-химических свойств целлюлозы производились на образцах целлюлозы, предназначенной для дальнейшей химической переработки. При этом представления о гидрофильности волокон гидратцеллюлозы были перенесены и на волокна природной целлюлозы. В связи с этим отрицалась мозаичность поверхности растительных волокон и, следовательно, исключалась возможность реализации гидрофобных взаимодействий в системе «целлюлоза-вода». Характер и степень изменения параметров взаимодействия волокон с образованием фазовых связей в структуре волокон и между волокнами в листе бумаги рассматривает физико-химическая механика дисперсных систем, а выявленные закономерности учитываются в методах золь-гель технологии модифицирования поверхности волокон целлюлозы. Обобщение научно-технической информации на основе единого подхода к проблеме структурообразования в системе «целлюлоза-вода», базирующегося на представлениях физико-химической механики дисперсных систем и физико-химии полимеров, показало, что данные вопросы требуют тщательного и углубленного изучения с целью регулирования и достижения требуемых свойств целлюлозосодержащих материалов.

Ключевые слова: волокна, целлюлоза, бумага, фазовые связи, структурообразование, активация, гидрофобные взаимодействия.

Ermolinsky V.G., Kovaleva O.P. Reactivity of cellulose-containing materials in technologies of artificial fibers and pulp and paper production. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoi Akademii*, 2020, is. 233, pp. 228–245 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.228-245

Analysis of the results of numerous studies shows that the regulation of the properties and stability of the quality of paper and cardboard is possible subject to the specifics of the processes of structure formation in dispersed systems, the dispersion medium in which is water or its solutions, at each stage in multi-stage systems for processing cellulose-containing materials. As a result of excluding the concept of the individuality of natural cellulose fibers intended for paper production from the theoretical foundations of pulp and paper production technology and practice, all studies of the physical and chemical properties of cellulose were performed on samples of cellulose intended for further chemical processing. At the same time, ideas about the hydrophilicity of hydrate cellulose fibers were transferred to natural cellulose fibers. In this regard, the mosaic surface of plant fibers was denied and, consequently, the possibility of hydrophobic interactions in the «cellulose-water» system was excluded. The nature and degree of changes in the parameters of the interaction of fibers with the formation of phase bonds in the structure of fibers and

between fibers in a sheet of paper is considered only by physical and chemical mechanics, and the revealed regularities are taken into account in the methods of Sol-gel technology for modifying the surface of cellulose fibers. Generalization of scientific and technical information based on a unified approach to the problem of structure formation in the "cellulose-water" system, based on the concepts of physical and chemical mechanics of dispersed systems and physical chemistry of polymers, showed that these issues require careful and in-depth study in order to regulate and achieve the required properties of cellulose-containing materials.

Keywords: fibers, cellulose, paper, phase bundles, structure formation, activation, hydrophobic interactions.

ЕРМОЛИНСКИЙ Виктор Григорьевич – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: lta_cbp@mail.ru

ERMOLINSKY Viktor G. – PhD (Chemistry). Associate Professor of the St.Petersburg State Forest Technical University,

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: lta_cbp@mail.ru

КОВАЛЕВА Ольга Петровна – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: lta_cbp@mail.ru

KOVALEVA Olga P. – PhD (Technical) Associate Professor of the St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: lta_cbp@mail.ru