

УДК 676.16:677.494.745.32

Студ. А.А. Казакевич; студ. И.И. Мартяшин
Науч. рук.: ст. преп. П.А. Чубис*; доц. М.О. Шевчук**
(*кафедра химической переработки древесины,
** кафедра органической химии, БГТУ)

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ ОФИСНЫХ БУМАГ

Повышение долговечности бумаги со временем приобретает все большую актуальность в связи с необходимостью решения вопросов ресурсо- и энергосбережения. К видам бумаги, предназначенным для длительного пользования, относится бумага для печати, фотопечати, документная и реставрационная бумага, а также электротехническая бумага. Обычно для повышения долговечности бумаги в ее композиции используют высококачественные волокнистые полуфабрикаты и специальные химические вспомогательные добавки, а также используют нейтральный способ проклейки для повышения гидрофобности. В настоящее время наиболее распространенным способом определения долговечности бумаги является методика термического состаривания в присутствии кислорода воздуха, после чего определяется потеря прочностных свойств материала после обработки. Некоторые исследователи считают, что термическая деструкция в процессе старения бумаги приводит к снижению степени полимеризации целлюлозных макромолекул и, следовательно, к увеличению количества концевых карбонильных групп и повышению медного числа целлюлозы [1].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения методики по определению редуцирующей способности целлюлозы для анализа устойчивости офисной бумаги к старению.

Для достижения поставленной цели в лабораторных условиях были проанализированы образцы офисной бумаги до и после процесса старения. Для этого они заранее подвергались процессу искусственного старения согласно ГОСТ 29331-92 «Бумага и картон. Ускоренное старение», при температуре $150 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 37 ч. В качестве объектов исследования использовали следующие виды офисных бумаг: «Снегурочка» (АО «Монди СЛПК»), «SvetoCopy» (ЗАО «Интернешнл Пейпер»), «Xerox Performer» («Xerox Corporation»), «Xerox Perfect Print» («Xerox Corporation»).

Как известно, концевые звенья макромолекулы целлюлозы отличаются от остальных звеньев. Один концевой остаток содержит вторичный свободный гидроксил, то есть полуацетальную группу, которая является редуцирующей, так как может существовать в откры-

той альдегидной форме. Поэтому целлюлоза и целлюлозные материалы, обладая редуцирующей способностью, восстанавливают соли железа, свинца, серебра, олова, меди и других металлов.

Как и все полимеры, целлюлоза разрушается под воздействием атмосферных факторов в результате совместного действия кислорода, влаги, кислотных компонентов воздуха и солнечного света. Термическая деструкция целлюлозы начинается при 150°C и приводит к выделению низкомолекулярных соединений (H₂, CH₄, CO, спирты, карбоновые кислоты, карбонильные производные и др.) и продуктов более сложного строения. Направление и степень разложения определяются типом структурной модификации, степенями кристалличности и полимеризации целлюлозы [2].

Для определения восстанавливающих альдегидных групп в целлюлозе широкое применение получил метод определения медного числа. Медное число – это количество меди (в граммах), восстанавливаемое из двухвалентного состояния в одновалентное ста граммами абсолютно сухой технической целлюлозы в определенных стандартных условиях. Этот метод используют также для качественной характеристики длины цепей целлюлозы и ее изменения в результате деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17 г, а древесные беленые целлюлозы – 2,0–3,0 г и выше. Для восстановления меди применяется меднощелочной раствор (реактив Фелинга), получаемый смешиванием раствора сульфата меди и щелочного раствора сегнетовой соли. При действии реактива Фелинга происходит окисление концевой альдегидной группы целлюлозы до карбоксильной с образованием оксида меди. Упрощенно процесс окисления можно представить следующей схемой:



Результаты определения медного числа целлюлозы, содержащейся в различных видах офисной бумаги, подвергнутых термическому старению и без него приведены в таблице.

Таблица – Результаты определения медного числа целлюлоз, содержащихся в составе офисных бумаг, подвергнутых процессу искусственного старения

Вид офисной бумаги	Медное число, г/100 г целлюлозы		Разность между результатами до и после старения	Погрешность опыта (для доверительной вероятности 95%)
	до старения	после старения		
Снегурочка	0,265	0,262	0,003	0,025
SvetoCopy	0,232	0,237	0,005	0,016
Xerox Performer	0,292	0,289	0,003	0,038
Xerox Perfect Print	0,213	0,210	0,003	0,015

Из таблицы видно, что редуцирующая способность целлюлозы, содержащейся в различных видах бумаги офисной, практически не изменяется в результате искусственного старения. Это не подтверждает выводы исследователей о том, что степень термоокислительной деструкции можно оценить по медному числу. Наиболее вероятным процессом в данном случае является дальнейшее окисление карбонильных групп у концевых звеньев целлюлозы до карбоксильных.

Следует также подчеркнуть, что до настоящего времени в методике определения содержания восстанавливающих карбонильных групп в целлюлозе не устранены следующие недостатки:

- при определении медного числа в щелочной среде происходят побочные реакции окисления спиртовых групп, что приводит к увеличению восстанавливающей способности целлюлозы;

- реактив Фелинга, применяемый для определения медного числа является не достаточно устойчивым и в процессе анализа может выделять некоторое количество Cu_2O из-за реакции самовосстановления;

- реакция восстановления меди, происходящая во время определения медного числа, не является стехиометрической, так как надмолекулярная структура и физическое состояние целлюлозы влияют на доступ реагентов к макромолекулам целлюлозы;

- определение альдегидных групп по значению медного числа не совпадает с результатами других методов и поэтому нельзя утверждать, что медное число пропорционально содержанию альдегидных групп.

Несмотря на все эти недостатки, определение медного числа целлюлозы имеет ценность при серийных анализах, особенно при анализах образцов целлюлозы, подвергнутых сходным обработкам (например, в процессе гидролитической деструкции), с целью сравнения степени деструкции, а также для качественной характеристики целлюлозы. Таким образом, по медному числу можно судить о степени деструкции целлюлозы только в результате гидролитической обработки, но не в результате окислительной деструкции на воздухе в процессе искусственного состаривания старения офисной бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова, Е. Г. Повышение устойчивости бумаги к старению формированием ее композиционного состава: дис... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Е.Г. Смирнова. – С-Пб., 2014. – 311 с.

2. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.