

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.В. Чащилов^{1,2}, А.А. Генина²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

² Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск

Для полимерных композиционных материалов (ПКМ) с армирующим наполнителем из натуральных волокон одними из проблем являются оценка качества подготовки волокон и определение динамики взаимодействия волокон и полимерной матрицы. Актуальность проблем обусловлена расширяющимся объемом исследований ПКМ с растительными волокнами и разнообразными видами и глубиной предварительной обработки растительных волокон. Предметом исследования выступил стандартный метод определения смачиваемости целлюлозных материалов. Цель экспериментального исследования – предложить модифицированный метод определения смачиваемости, потенциально пригодный для оценки качества подготовки армирующих наполнителей ПКМ из растительных волокон. Использован стандартный по ГОСТ и модифицированный метод определения смачиваемости. В качестве пробного материала использовали целлюлозу древесную, полубелёную сульфитную из хвойной древесины в форме целлюлозной папки. Образцы целлюлозы механически разрыхляли до элементарных волокон и испытывали на смачиваемость. Использовали три схемы испытаний – взвешивание стаканчика с навеской, погруженного в воду (схема 1), взвешивание сосуда с водой (схема 2), стандартную методику по ГОСТ (схема 3). По схемам 1 и 2 измерения проводили в течение до 120 секунд, по схеме 3 – 30 секунд. Эксперименты проводили в трёхкратной повторности. Сущность модифицированного метода определения смачиваемости основана на постоянном контроле массы навески по мере сорбции водной влаги. Полученные закономерности кинетики процесса показали, что количество водной влаги, впитываемой образцами, нелинейно меняется во времени. Величины смачиваемости, определённых по различным схемам, с учётом отклонений, соответствуют друг другу. Определение смачиваемости по модифицированному методу предложено проводить в течение 120 секунд, периодически контролируя показания весов. Предложенный модифицированный метод может быть использован в исследовательских целях для изучения динамики впитывания воды и сравнения поведения различных целлюлозных материалов для ПКМ с матрице на основе гидрофильных полимеров.

Ключевые слова: древесная целлюлоза, элементарное волокно, растительные волокна, сорбция влаги, кинетика процесса, метод определения, армирующий наполнитель, полимерные композиционные материалы, экспериментальное исследование

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является одним из наиболее распространённых видов природных полимеров. Характерной формой этого сырья является волокно. В технике целлюлоза используется для различных целей. Из неё получают сложные и простые эфиры. В последние годы активно используют целлюлозные волокна для армирования полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Одним из физических свойств целлюлозы является смачиваемость. Определению смачиваемости различных видов целлюлозных материалов в последнее время уделяется особенное внимание. Оценивается взаимодействие с водой микрофибриллированной, нановолокнистой или нанокристаллической целлюлозы, бактериальной целлюлозы [1]. Особый акцент делается на уменьшении впитывания воды – т.е. придании

целлюлозным материалам гидрофобности. Причём смачиваемость целлюлозы может, при необходимости, корректироваться или воздействием внешних физических полей [2-3], или химической модификацией [4]. Таким образом, может выполняться функционализация целлюлозных материалов, в зависимости от назначения или условий применения [5]. В частности, это позволяет использовать такие целлюлозные мембраны для разделения гетерогенных дисперсных сред типа вода-масло. Смачиваемость целлюлозных волокон, как армирующего компонента, существенна и для полимерных композиционных материалов на основе растительных волокон [3, 6]. Из целлюлозных волокон также получают гидрогели, которые обладают крайне высокой водоудерживающей способностью.

Целлюлоза, как полимерный материал, обладает сложной надмолекулярной структурой [7]. Сама целлюлоза представлена макромолекулой, состоящей из нескольких сотен или тысяч мономерных звеньев D-глюкозы, последовательно соединённых между собой β -1,4 гликозидными связями. Макромолекулы имеют множество гидроксильных групп и между соседними макромолекулами создаются множественные водородные связи. Таким образом, формируются микрофибриллы – упорядоченные агрегаты из нескольких десятков макромолекул. Эти микрофибриллы целлюлозы – основной «строительный» материал в толще стенок растительных клеток, наряду с некоторым количеством гемицеллюлоз, лигнина, пектинов и ряда других компонентов [8].

Некоторые клетки имеют удлинённую форму. Они – полые внутри и имеют заострённые концы. Такие клетки принято называть волокнами, вернее – элементарными волокнами. В отдельных тканях некоторых растений существуют и агрегаты из этих элементарных волокон – технические волокна, хорошо различимые невооружённым глазом [9].

Сущность многих видов обработки или переработки целлюлозных материалов состоит во взаимодействии волокнистого сырья с различными жидкими средами. При этом влага впитывается волокнистой массой. Это происходит за счёт капиллярных эффектов – влага проникает в зазоры между соседними волокнами. Целлюлозные волокна, как было сказано выше, имеет множество гидроксильных групп и ярко проявляет гидрофильные свойства. Поэтому целлюлоза хорошо взаимодействует с водной влагой.

Для ПКМ, как было сказано выше, в последнее время весьма актуально использование растительных (целлюлозных) волокон в качестве армирующего наполнителя [10]. Правда, стоит отметить, что многие материалы, используемые в качестве матрицы ПКМ, являются гидрофобными. Это – термопластичные синтетические полимеры, эпоксидные, полиэфирные и другие смолы. Однако, находят определённое применение и матрицы на основе гидрофильных материалов. Это – термопластичный крахмал, некоторые простые эфиры целлюлозы, например, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт. Известно в качестве матрицы использование и самой целлюлозы, которую вводят в состав ПКМ в форме водных растворов её производных. Также в качестве связующего в ПКМ иногда используют и дисперсии на водной основе, например, поливинилацетатную дисперсию.

При создании композита армирующий наполнитель соединяется с материалом матрицы. Взаимодействие компонентов во многом определяет качество получаемого ПКМ. Межфазное взаимодействие волокна и матрицы отвечает за

основные механические свойства полученного материала [11].

При получении ПКМ на основе растительных волокон и вышеупомянутых матриц необходима оценка степени взаимодействия матрицы и волокна [12]. То есть важно, как и с какой скоростью волокнистый армирующий наполнитель пропитывается, смачивается материалом матрицы. Типовые методы оценки смачиваемости традиционных армирующих наполнителей – стеклянных или базальтовых волокон основаны на пропитке пучка волокон (ровинга) смолой. При этом, для технологичности, ровинг покрыт замасливателем, способствующим смачиванию поверхности гидрофобными смолами.

Для растительных волокон нет типового метода аналогичной оценки, что является актуальной проблемой. Поэтому представляет интерес оценка возможностей использования имеющихся методов. Так, для хлопковой целлюлозы действует ГОСТ [13], который предусматривает, в числе прочих, и проведение испытаний на смачиваемость. В соответствии со стандартным методом испытание проводят с навеской целлюлозы массой 15 грамм в течение 30 секунд. По результатам испытаний предусматривается установление соответствия образца целлюлозы требованиям ГОСТ на высший, первый или второй сорт.

Для целей исследований важно знать динамику поведения взаимодействующих компонентов. Поэтому типовая методика с фиксированным временем контроля подходит мало [14]. Более информативной может быть методика с множественным контролем показателя смачиваемости испытуемого материала [15].

Цель настоящего исследования состояла в разработке модифицированного способа определения смачиваемости целлюлозы, потенциально пригодного для оценки армирующих наполнителей в ПКМ. Задачами исследования выступили:

- исследование кинетики процесса смачивания целлюлозных образцов водой;
- разработка методики проведения исследования;
- сравнение стандартного и модифицированного методов определения смачиваемости.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В качестве опытного материала было решено применить более-менее чистую форму целлюлозного материала, выпускаемую в промышленных масштабах, и потенциально перспективную в качестве армирующего наполнителя ПКМ. Использование распространённого материала позволит как рассчитывать на воспроизводимость полученных результатов, так и сравнить их с результатами, полученными по стандартному методу.

Непосредственно хлопковую целлюлозу использовать не стали, поскольку такой материал на рынке дефицитен и достаточно дорог, поэтому его использование в составе композитов априорно будет ограниченным. С другой стороны, хлопковое волокно – наиболее ценное сырьё [16], и с этой точки зрения его использование в качестве армирующего наполнителя ПКМ экономически нерационально.

В частности, для экспериментов использовалась целлюлоза древесная полубелёная сульфитная из хвойной древесины в листовой форме. Изготовитель – Сясьский ЦБК (г. Сясьстрой, Ленинградская обл., Российская Федерация). Древесная целлюлоза – широко распространённый на рынке полуфабрикат. В настоящее время такой материал выпускается преимущественно в форме прессованной папки – плоских тонких листов [17-18].

Листы целлюлозы отбирали из пачки в количестве пяти штук. Подготовку проводили в соответствии с ранее описанной методикой [19]. Кратко, для понимания – целлюлозу предварительно разрыхляли при помощи молотковой мельницы, диаметр отверстий решета составлял 10 мм, при окружной скорости ротора 50 м/с, что соответствует ранее выполненным исследованиям [20]. До экспериментов сырьё хранилось в полиэтиленовом мешке, без уплотнения.

Использовали дистиллированную воду комнатной температуры. Применяли стандартный стаканчик для определения смачиваемости по ГОСТ 595. Погружение проводили до метки, нанесённой на уровне 8 мм от дна стаканчика. Для определения смачиваемости эксперименты выполняли трёхкратно. В качестве результата считали среднеарифметическое выполненных измерений.

Сущность эксперимента по стандартному методу описана в ГОСТ 595. Суть испытания состоит в погружении предварительно взвешенного стаканчика с навеской воздушно-сухой целлюлозы определённых массы и объёма в сосуд с водой на фиксированную глубину. Дно стаканчика перфорировано. Испытуемый материал впитывает воду. Через 30 секунд после погружения стаканчик со смоченной навеской извлекается из воды и вновь взвешивается. За смачиваемость считают разность показаний весов, для этого вычисляют среднеарифметическое трёх измерений.

Поскольку стандартный метод даёт ограниченную информацию о материале, то для получения данных о кинетике процесса использовали специально для исследовательских целей модифицированный метод. При этом эксперименты проводили по трём схемам. Для удобства проведения экспериментов в первой и второй схемах стаканчик не держали в руках, как предписано ГОСТ 595, а подвешивали его на лапку штатива, предварительно подобрав высоту его установки над зеркалом жидкости. По первой схеме

взвешивали штатив с установленным на нём стаканчиком с навеской. По второй схеме – сосуд с водой, в которую погружается стаканчик с навеской. По третьей схеме, для контроля, использовали стандартный метод по ГОСТ 595. Схемы проведения экспериментов приведены на рисунке 1.

Использовали технические весы с ценой деления 0,1г. Показания весов фиксировали вручную, фиксируя их каждые 5 секунд первую минуту и каждые 10 секунд – в дальнейшем. Эксперимент проводили в течение времени либо 180 секунд, либо до достижения постоянных показаний, что считали за практическое прекращение исследуемого процесса.

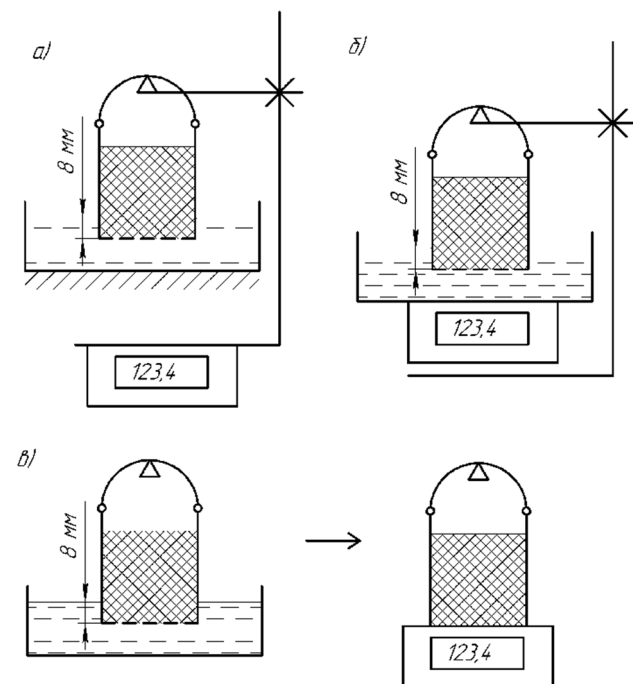


Рисунок 1 - Схема испытаний материалов на смачиваемость по различным схемам

а) схема 1; б) схема 2; в) схема 3

Поскольку по первой и второй схемам взвешивание (стаканчика с навеской или сосуда с водой) производится в ходе эксперимента, без извлечения стаканчика из воды, показания весов изменяются (увеличиваются или уменьшаются) на величину действующей на стаканчик архимедовой силы вытесненной воды. Поэтому определяли величины необходимых поправок к показаниям весов. Для этого в воду погружали порожний стаканчик, с дном, закрытым снаружи куском полиэтиленовой плёнки. Это позволило определить показания весов при погружении нижней части стаканчика в воду, соответствующие начальному моменту испытания, когда в воду погружается стаканчик с сухой навеской целлюлозы – происходит вытеснение объёма воды, равного объёму нижней части стаканчика с сухой навеской. Также взвешивали порожний стаканчик без

навески, определяя объём вытесненной воды нижней (погружаемой в воду) части стаканчика. Промежуточные значения, соответствующие различным состояниям стаканчика с навеской в ходе эксперимента, определяли интерполяцией, пропорционально массе впитанной навеской воды.

Ещё один фактор, который предполагалось учесть – это изменение высоты уровня воды в сосуде. По стандартному методу изменение уровня в сосуде не учитывается. Поэтому оценили, как может изменяться уровень воды в сосуде по мере впитывания воды испытуемой навеской целлюлозы в стаканчике. Также определили поправку к показаниям весов – расчётным путём.

По схемам 1 и 2 стаканчик устанавливается на лапку штатива, закреплённую на постоянной высоте. Поскольку при проведении эксперимента происходит впитывание воды в навеску целлюлозы, то уровень воды в сосуде понижается. Для обеспечения той же глубины погружения стаканчика с навеской в следующем опыте, производили доливание воды в сосуд. Количество доливаемой воды соответствовало количеству воды, впитанной навеской целлюлозы в предыдущем опыте.

Проведённые измерения позволили определить величины итоговой поправки к показаниям весов. Величину поправки прибавляли к показаниям весов (для схемы 2) или вычитали из них (для схемы 1). По схеме 3 проводили эксперименты для контроля. Поправки к показаниям весов для этого не использовались.

Результаты и их обсуждение

Один из типичных экспериментов приведен на рисунке 2. Показано количество воды, впитанной навеской целлюлозы, с течением времени от начала опыта. При этом точки – результаты эксперимента, кривая линия проведена для наглядности.

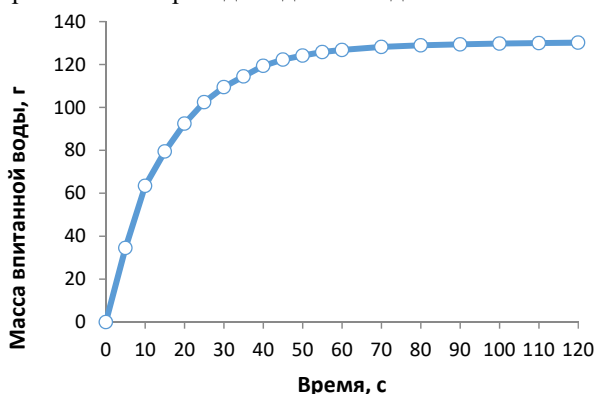


Рисунок 2 – Изменение массы воды, впитываемой навеской целлюлозы, с течением времени

Как видно на графике, вначале происходит достаточно быстрое впитывание воды. В некоторой степени это обусловлено гидростатическим напором, поскольку донная часть стаканчика погружена в воду.

Затем постепенно, процесс замедляется. Спустя примерно 120 секунд процесс практически останавливается.

В таблице приведены величины смачиваемости, определённые по схемам 1-3. Также, для справки, приведено время, необходимо для достижения величины смачиваемости, соответствующее первому сорту целлюлозы. По ГОСТ 595 для этого смачиваемость должна быть на уровне 130 г.

Полученные по модифицированному методу результаты несколько ниже, чем по стандартному методу. Однако, с учётом отклонений можно говорить о получении практически одинаковых результатов.

Ещё одной особенностью модифицированного метода является то, что можно оценить время, спустя которое достигаются требуемые показатели смачиваемости. Это позволяет оценить минимальное время, необходимое для смачивания целлюлозного материала жидкостью.

Табл. Величины смачиваемости испытанного образца, определённые по разным схемам

Схе-ма	Смачиваемость спустя 30 секунд, г	Среднеквадратическое отклонение, г	Время, необходимое для достижения смачиваемости, равной 130 г, с	Примечание
1	119,3	5,0	110	Взвешивание стаканчика с навеской
2	118,0	6,5	115	Взвешивание сосуда с водой
3	123,5	5,6	-	Метод по ГОСТ

Возможная область применения описанной модификации метода определения смачиваемости может быть представлена следующим образом. Возможна оценка применимости партий целлюлозного сырья для различной обработки, в целях определения необходимого времени контакта целлюлозы с жидкими реагентами на водной основе [21]. Также возможно сравнительное изучение свойств различных образцов целлюлозного полупродукта или обработанного лигноцеллюлозного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен модифицированный метод определения смачиваемости. Выполненное исследование кинетики процесса смачивания целлюлозных образцов водой показало, что целлюлозный материал обладает высокой сорбционной способностью, нелинейно проявляющейся во времени. Стандартное время в 30 секунд, согласно ГОСТ 595, не позволяет определить предел впитывающих характеристики материала. Проведение анализа в течение более длительного времени, вплоть до 120 секунд, позволяет более полно

оценить сорбцию влаги навеской материала. Сравнение результатов смачиваемости по стандартному и модифицированному методам для образцов разрыхленной древесной целлюлозы показало, что по вновь предложенному варианту результаты определения смачиваемости соответствуют аналогичным, полученным по стандартному подходу.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Исследование выполнено в рамках госзадания на тему «Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты», № госрегистрации 121061500030-3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Provin, A.P., dos Reis, V.O., Hilesheim, S.E. et al. Use of bacterial cellulose in the textile industry and the wettability challenge — a review. *Cellulose* 2021, 28, 8255–8274. DOI: 10.1007/s10570-021-04059-3
2. Karna, N.K., Wohler, J., Lidén, A., Mattsson, T., Theliander, H., Wettability of cellulose surfaces under the influence of an external electric field, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, V.589, pp. 347-355, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.003>
3. Manaila, E.; Craciun, G.; Ighigeanu, D. Water Absorption Kinetics in Natural Rubber Composites Reinforced with Natural Fibers Processed by Electron Beam Irradiation. *Polymers* 2020, 12, 2437. <https://doi.org/10.3390/polym12112437>
4. Mohammadzadeh, A., Barletta, M. & Gisario, A. Manufacturing of cellulose-based paper: dynamic water absorption before and after fiber modifications with hydrophobic agents. *Appl. Phys. A*, 2020, V.126, 383. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03577-4>
5. Dimić-Mišić, K.; Kostić, M.; Obradović, B.; Kuraica, M.; Kramar, A.; Imani, M.; Gane, P. Iso- and Anisotropic Etching of Micro Nanofibrillated Cellulose Films by Sequential Oxygen and Nitrogen Gas Plasma Exposure for Tunable Wettability on Crystalline and Amorphous Regions. *Materials* 2021, 14, 3571. <https://doi.org/10.3390/ma14133571>
6. Doineau, E., Coqueugnot, G., Pucci, M.F., Caro, A.-S., Cathala, B., Bénézet, J.-C., Bras, J., Le Moigne, N., Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 2021, V.254, art. 117403, DOI:10.1016/j.carbpol.2020.117403
7. Болотова, К.С. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы [Текст] / К.С. Болотова, Д.Г. Чухчин, Л.В. Майер, А.А. Гурьянова // *Известия вузов. Лесной журнал*. – 2016. - №6. – С. 153-165. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.153
8. Горшкова, Т.А. Формирование надмолекулярной структуры растительной клеточной стенки. Обзор [Текст] / Т.А. Горшкова, П.В. Микшина, О.П. Гурьянов, С.Б. Челнокова // *Биохимия*. – 2010. – т.75. - №2. – С. 196-213. DOI: 10.1134/S0006297910020069
9. Lev-Yadun, S. Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions [Текст] / S. Lev-Yadun // *Физиология растений*. – 2010. Т.57. - №3. С.323-333. DOI: 10.1134/S1021443710030015
10. Aaliya B., Sunooj K.V.& Lackner M (2021) Biopolymer composites: a review, *International Journal of Biobased Plastics*, 3:1, 40-84, DOI: 10.1080/24759651.2021.1881214

11. Mohit H. & V. Arul Mozhi Selvan (2018) A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites, *Composite Interfaces*, 25:5-7, 629-667, DOI: 10.1080/09276440.2018.1444832
12. Блазнов, А.Н. Методы исследования процессов межфазного взаимодействия [Текст] / А.Н. Блазнов, Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова // *Стекло и керамика*, 2019, № 1. С. 37-42.
13. ГОСТ 595-79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. - М.: ИПК Изд-во стандартов. – 2002. - 14с.
14. Никольский, С.Н. О неприменимости показателя «смачиваемость» по ГОСТ 595- 79 при оценке качества древесной целлюлозы для нитрования / С.Н. Никольский, К.И. Ковалева, Г.Г. Политенкова, М.Г. Михалева, С.В. Стовбун // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*. – 2017. . – № 6. . – С. 73-76.
15. Чащилов Д.В. О новом варианте метода испытаний целлюлозы на смачиваемость [Текст] / Д.В. Чащилов, А.А. Кашин // В сборнике: Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – Бийск: изд-во АлтГТУ. – 2018. – С.238-243.
16. Keijsers E.R.P., Yilmaz G., Van Dam J.E.G. The cellulose resource matrix. *Carbohydrate Polymers*, 2013. V. 93. №1, pp. 9-21. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.110
17. Юсупов, Ф.Т. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов [Текст] / Ф.Т. Юсупов, А.А. Саегишин, З.Т. Валишина, В.Г. Борбузанов, Е.Л. Матухин // *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – № 6. – С. 76-78.
18. Борбузанов, В.Г. Автоматизированный комплекс подготовки целлюлозного сырья новой физической формы [Текст] / В.Г. Борбузанов, Е.Л. Матухин, Ф.Т. Юсупов, З.Т. Валишина, А.В. Косточко // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. – Т.18. №1. - С. 297-299.
19. Чащилов, Д.В. Опыт исследования процесса разволокнения целлюлозных материалов и анализ работы оборудования: от лабораторного стенда – к промышленной установке [Текст] / Д.В. Чащилов // *От химии к технологии шаг за шагом*. – 2021. – Т.2. – № 1. – С. 30-41.
20. Чащилов, Д.В. Исследование процесса разволокнения листовой целлюлозы [Текст] / Д.В. Чащилов // В сборнике: Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием. – Бийск: изд-во АлтГТУ. – 2020. – С.224-228.
21. Генина, А.А. Разработка модифицированного метода определения смачиваемости целлюлозного сырья для малогабаритных производств нитратов целлюлозы [Текст] / А.А. Генина, Д.В. Чащилов // В сборнике: Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием. – Бийск: изд-во АлтГТУ. – 2021. – С.201-205.

Чащилов Дмитрий Викторович – к.т.н., ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья ФГБУН ИПХЭТ СО РАН, тел.(3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru; доцент кафедры машин и аппаратов химических и пищевых производств Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО АлтГТУ, с.т. +8(960)9463939, e-mail: dmitry.chashchilov@mail.ru.

Генина Анастасия Александровна, студент инженерного специального факультета Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)435299, e-mail: mahipp@bti.secna.ru.

MODIFICATION OF THE METHOD FOR DETERMINING THE WETTABILITY OF CELLULOSE FIBROUS RAW MATERIALS FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS

D.V. Chashchilov^{1,2}, A.A. Genina²

¹ Federal State Budgetary Institution of Science "Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies" of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

² Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunov", Biysk

Abstract – For polymer composite materials (PCM) with a reinforcing filler made of natural fibers, one of the problems is to assess the quality of fiber preparation and determine the dynamics of the interaction of fibers and a poly-dimensional matrix. The urgency of the problems is due to the expanding volume of research on PCM with plant fibers and various types and depth of pretreatment of plant fibers. The subject of the study was a standard method for determining the wettability of cellulose materials. The purpose of the experimental study is to propose a modified method for determining wettability, potentially suitable for assessing the quality of preparation of reinforcing fillers of PCM from plant fibers. The standard GOST and modified method for determining wettability were used. As a test material, wood cellulose, semi-green sulfite from coniferous wood in the form of a cellulose folder was used. Cellulose samples were mechanically loosened to elementary fibers and tested for wettability. Three test schemes were used – weighing a cup with a suspension immersed in water (scheme 1), weighing a vessel with water (scheme 2), standard procedure according to GOST (scheme 3). According to schemes 1 and 2, measurements were carried out for up to 120 seconds, according to scheme 3 – 30 seconds. The experiments were carried out in threefold repetition. The essence of the modified method for determining the permeability is based on the constant control of the weight of the suspension as the sorption of water moisture. The obtained laws of the kinetics of the process showed that the amount of water moisture absorbed by the samples varies non-linearly over time. The wettability values determined according to various schemes, taking into account deviations, correspond to each other. The determination of wettability by the modified method is proposed to be carried out within 120 seconds, periodically monitoring the readings of the scales. The proposed modified method can be used for research purposes to study the dynamics of water absorption and compare the behavior of various cellulose materials for PCM with a matrix based on hydrophilic polymers.

Index terms: wood cellulose, elementary fiber, vegetable fibers, moisture sorption, process kinetics, determination method, reinforcing filler, polymer composite materials, experimental research

REFERENCES

1. Provin, A.P., dos Reis, V.O., Hilesheim, S.E. et al. Use of bacterial cellulose in the textile industry and the wettability challenge —a review. *Cellulose* 2021, 28, 8255–8274. DOI: 10.1007/s10570-021-04059-3
2. Karna, N.K., Wohlert, J., Lidén, A., Mattsson, T., Theliander, H., Wettability of cellulose surfaces under the influence of an external electric field, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, V.589, pp. 347-355, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.003>
3. Manaila, E.; Craciun, G.; Ighigeanu, D. Water Absorption Kinetics in Natural Rubber Composites Reinforced with Natural Fibers Processed by Electron Beam Irradiation. *Polymers* 2020, 12, 2437. <https://doi.org/10.3390/polym12112437>
4. Mohammadzadeh, A., Barletta, M. & Gisario, A. Manufacturing of cellulose-based paper: dynamic water absorption before and after fiber modifications with hydrophobic agents. *Appl. Phys. A*, 2020, V.126, 383. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03577-4>
5. Dimić-Mišić, K.; Kostić, M.; Obradović, B.; Kuraica, M.; Kramar, A.; Imani, M.; Gane, P. Iso- and Anisotropic Etching of Micro Nanofibrillated Cellulose Films by Sequential Oxygen and Nitrogen Gas Plasma Exposure for Tunable Wettability on Crystalline and Amorphous Regions. *Materials* 2021, 14, 3571. <https://doi.org/10.3390/ma14133571>
6. Doineau, E., Coquegniot, G., Pucci, M.F., Caro, A.-S., Cathala, B., Bénézet, J.-C., Bras, J., Le Moigne, N., Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 2021, V.254, art. 117403, DOI:10.1016/j.carbpol.2020.117403
7. Bolotova, K.S. Morphological features of the fibrillar structure of plant and bacterial cellulose [Text] / K.S. Bolotova, D.G. Chukhchin, L.V. Mayer, A.A. Guryanova // *News of universities. Forest Journal*. - 2016. - No.6. - pp. 153-165. DOI:10.17238/issn 0536-1036.2016.6.153
8. Gorshkova, T.A. Formation of the supramolecular structure of the plant cell wall. Review [Text] / T.A. Gorshkova, P.V. Mikshina, O.P. Guryanov, S.B. Chelnokova // *Biochemistry*. - 2010. - vol.75. - No.2. - pp. 196-213. DOI: 10.1134/S0006297910020069
9. Lev-yadun, S. Plant fibers: initiation, growth, model plants, and open questions [Text] / S. Lev-Yadun // *Plant physiology*. - 2010. vol.57. - No.3. pp.323-333. DOI: 10.1134/S10214437100300
10. Aaliya B., Sunooj K.V. & Lackner M (2021) Biopolymer composites: a review, *International Journal of Biobased Plastics*, 3:1, 40-84, DOI: 10.1080/24759651.2021.1881214
11. Mohit H. & V. Arul Mozhi Selvan (2018) A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites, *Composite Interfaces*, 25:5-7, 629-667, DOI: 10.1080/09276440.2018.1444832
12. Blaznov, A.N. Methods of investigation of interphase interaction processes [Text] / A.N. Blaznov, N.N. Khodakova, T.K. Angular // *Glass and ceramics*, 2019, No. 1. pp. 37-42.
13. GOST 595-79 Cotton cellulose. Technical conditions. Official publication. - M.: IPK Publishing house of standards. – 2002. - 14C.
14. Nikolskiy, S. N. On the non-applicability of the indicator "wettability" with GOST 595 - 79 in assessing the quality of wood pulp for the nitration / S. N. Nicholas, K. I., Kovalev, G. G. Politenkova, M. G. Mikhalev, S. V. Stovbun // *Forestry Bulletin*. – 2017. . – № 6. . – Pp. 73-76.

15. Chashchilov D.V. About a new version of the cellulose test method for wettability [Text] / D.V. Chashchilov, A.A. Kashin // In the collection: Technologies and equipment of the chemical, biotechnological and food industries. Materials of the XI All-Russian Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists with international participation. - Biysk: publishing house of AltSTU. - 2018. - p.238-243.
16. Keijsers E.R.P., Yilmaz G., Van Dam J.E.G. The cellulose resource matrix. Carbohydrate Polymers, 2013. V. 93. №1, pp. 9-21. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.110
17. Yusupov, F.T. Improvement of technologies of de-fibration, aggregation and conditioning of cellulose materials [Text] / F.T. Yusupov, A.A. Saetshin, Z.T. Valishina, V.G. Borbuzanov, E.L. Matukhin // Bulletin of the Technological University. - 2017. - Vol. 20. - No. 6. - pp. 76-78.
18. Borbuzanov, V.G. Automated complex for the preparation of cellulose raw materials of a new physical form [Text] / V.G. Borbuzanov, E.L. Matukhin, F.T. Yusupov, Z.T. Valishina, A.V. Kostochko // Bulletin of Kazan Technological University. - 2015. - Vol. 18. No. 1. - pp. 297-299.
19. Chashchilov, D.V. Experience in the study of the process of de-fibration of cellulose materials and analysis of equipment operation: from a laboratory stand to an industrial installation [Text] / D.V. Chashchilov // From chemistry to technology step by step. - 2021. - Vol. 2. - No. 1. - pp. 30-41.
20. Chashchilov, D.V. Investigation of the process of de-fibration of sheet cellulose [Text] / D.V. Chashchilov // In the collection: Technologies and equipment of chemical, biotechnological and food industry. Materials of the XIII All-Russian Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists with international participation. - Biysk: publishing house of AltSTU. - 2020. - p.224-228.
21. Genina, A.A. Development of a modified method for determining the wettability of cellulose raw materials for small-sized productions of cellulose nitrates [Text] / A.A. Genina, D.V. Chashchilov // In the collection: Technologies and equipment of chemical, biotechnological and food industry. Materials of the XIV All-Russian Scientific and Practical Conference of students, postgraduates and young scientists with international participation. - Biysk: publishing house of AltSTU. - 2021. - p.201-205.

Chashchilov Dmitry Viktorovich - Candidate of Technical Sciences, Leading Engineer of the Laboratory of Materials Science of Mineral Raw Materials, IPHET SB RAS, tel.(3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru ; Associate Professor of the Department of Machines and Apparatuses of Chemical and Food Production of the Biysk Technological Institute (branch) of the AltSTU, S.T. +8(960)9463939, e-mail: dmitry.chashchilov@mail.ru .

Genina Anastasia Aleksandrovna, a student of the engineering special faculty of the Biysk Technological Institute (branch) of the AltSTU, tel. (3854)435299, e-mail: mahipp@bti.secna.ru .