МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Материалы исследований
по государственной научно-технической программе
«Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья»

Издается с февраля 1958 г.

Выходит 6 раз в год

6

1997

ИЗДАТЕЛЬ – АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Библиотека
Архангельского государственного
технического университета

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

Главный редактор – акад. **О.М. Соколов.**
Заместители главного редактора:
акад. **Е.С. Романов,** чл.-кор. **С.И. Морозов.**

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Проф. **Ю.Г. Бутко,** чл.-кор. **Е.Д. Гельфанд,** чл.-кор. **И.И. Гусев,** акад. **Р.Е. Калитеевский,** акад. **А.Н. Кириллов,** акад. **В.И. Комаров,** проф. **Н.В. Лившиц,** акад. **Е.Г. Мозолевская,** доц. **О. А. Неволин,** акад. **А.Н. Обливин,** акад. **В.И. Онегин,** акад. **Г.С. Ощепков,** чл.-кор. **А.В. Питухин,** чл.-кор. **В.К. Попов,** акад. **С.М. Репях,** акад. **А.Р. Родин,** проф. **В.П. Рябчук,** проф. **Е.Д. Сабо,** акад. **Э.Н. Сабуров,** чл.-кор. **Е.Н. Самошкин,** акад. **В.И. Санев,** акад. **О. А. Терентьев,** проф. **Ф. Х. Хакимова,** акад. **В. Я. Харитонов,** акад. **Г.А. Чибисов,** проф. **В.В. Щелкунов,** проф. **Х.-Д. Энгельман.**

Ответственный секретарь **Р.В. Белякова.**

«Лесной журнал» публикует научные статьи по всем отраслям лесного дела, сообщения о внедрении законченных исследований в производство, о передовом опыте в лесном хозяйстве и лесной промышленности, информации о научной жизни высших учебных заведений, рекламные материалы и объявления. Предназначается для научных работников, аспирантов, инженеров лесного хозяйства и лесной промышленности, преподавателей и студентов вузов.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
«ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ» № 6

Редакторы Н.П. Бойкова, Л.С. Окулова.
Перевод Л.А. Корельской.
Компьютерный набор И.В. Сосниной, верстка Е.Б. Красновой.
Техническое обеспечение А.В. Крыжановского.

Сдан в набор 27.10.97. Подписан в печать 18.12.97.
Форм. бум. 70x108 1/16. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 13,48. Усл. кр.-отт. 13,48.
Уч.-изд. л. 16,37. Тираж 1000 экз. Цена свободная.
Архангельский государственный технический университет

Адрес редакции: 163007, г. Архангельск, наб. Сев. Двины, 17,
тел. 44–13–37

Типография Архангельского государственного технического университета
163007, г. Архангельск, наб. Сев. Двины, 17

© ИВУЗ, «Лесной журнал», 1997

СОДЕРЖАНИЕ

О.А. Неволин. Летопись лесного дела (к 165-летию «Лесного журнала» и 40-летию серии «Известия высших учебных заведений»)..... 5

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

С.М. Синькевич, З.А. Коржицкая, Т.А. Синькевич. Качество древесины ели, выращенной при комплексном уходе за лиственно-еловыми древостоями... 17

В.И. Комаров. Вязкоупругость целлюлозно-бумажных материалов..... 25

В.И. Комаров, И.Б. Филиппов. Смеси волокнистых полуфабрикатов и их влияние на свойства бумажной массы..... 45

Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, С.В. Булгаков, И.Л. Ашева. Поведение углеводов и лигнина при сульфит-фосфорнокислой варке еловой древесины..... 55

Э.И. Федорова, Л.А. Никулина, Т.А. Меркулова, А.И. Терзи, Н.Н. Калинин. Комплексное использование пероксида водорода при отбелке сульфатной целлюлозы..... 59

О.А. Терентьев, В.С. Куров, А.И. Львов. Теоретическое обоснование условий работы смесительных насосов бумагоделательных машин при минимальном уровне пульсаций давления..... 64

А.В. Канарский. Влияние регенерированной целлюлозы на свойства фильтровальных видов бумаги и картона..... 69

Г.Ф. Прокшин, А.Г. Стукова. О механизме очистки целлюлозно-волокнистой суспензии в центробежных сортировках..... 75

М.Н. Васильев, И.В. Александров, Д.А. Сухов, О.М. Соколов, Д.Г. Чухчин, О.Ю. Деркачева. Модифицирование целлюлозосодержащих материалов в электронно-пучковой плазме..... 81

В.М. Ушанова, В.М. Воронин, С.М. Репях. Комплексная переработка древесной зелени хвойных..... 88

С.Н. Васильев, В.И. Рощин, Л.Ю. Костенко. Определение оптимальных параметров экстракционного процесса разделения экстрактивных веществ древесной зелени..... 92

Л.В. Майер, К.Г. Боголицын. Аналитическое центрифугирование лиственного сульфатного лигнина в органических растворителях..... 98

Ю.Г. Хабаров, Л.В. Герасимова. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 1.Механизм реакции модификации..... 102

А.Ф. Гоготов, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин. Применение реакции лигнина с барбитуровой кислотой для анализа лигнина и лигноцеллюлозных материалов..... 109

В.М. Балакин, Н.И. Коршунова, С.Н. Пазникова. Новый модификатор в производстве карбамидоформальдегидных смол и древесностружечных плит..... 116

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

В.И. Онегин, Л.М. Сосна. Совершенствование техники и технологии механической переработки древесины..... 121

В.М. Паянский-Гвоздев, В.И. Онегин, Л.М. Сосна. Информационная поддержка технологического мониторинга процессов деревообработки..... 130

Ю.Н. Кондратьев, С.И. Акишенков, А.П. Ваенская. Измерение остаточных внутренних напряжений в пиломатериалах после сушки..... 137

ЮБИЛЕИ

И.В. Ревяко, В.М. Ивонин, Н.Ф. Кулик, А.А. Кулыгин, П.В. Сидаренко. Виталий Сергеевич Майоров..... 141

НЕКРОЛОГИ

Редколлегия и редакция «Лесного журнала». Памяти Юрия Григорьевича Бутко..... 142

Указатель статей, помещенных в «Лесном журнале» в 1997 г. 143

CONTENTS

O.A. Nevolin. Chronicle of Forestry (to 165 th Anniversary of «Lesnoi Zhurnal» and 40 th Anniversary of «Proceedings of Higher Educational Institutions» Series)..... 5

CHEMICAL TECHNOLOGY OF WOOD

S.M. Sin'kevich, Z.A. Korzhitskaya, T.A. Sin'kevich. Quality of Spruce Wood Grown by Complex Treatment of Deciduous-Spruce Stands..... 17

V.I. Komarov. Visco-Elasticity of Pulp-and-Paper Materials..... 25

V.I. Komarov, I.B. Filippov. Mixtures of Fibrous Half-finished Products and their Influence on the Properties of Paper Pulp..... 45

R.E. Smirnov, Yu.G. Butko, S.V. Bulgakov, I.L. Asheva. Carbohydrates and Lignin Behaviour when Spruce Sulfite-Phosphate Pulping..... 55

E.I. Fedorova, L.A. Nikulina, T.A. Merkulova, A.I. Terzi, N.N. Kalinin. Combined Use of Hydrogen Peroxide in Bleaching the Sulfate Pulp..... 59

O.A. Terent'ev, V.S. Kurov, A.I. L'vov. Theoretical Substantiation of the Work Conditions of Papermaking Machines' Pump Mixers at Minimum Level of Pressure Pulsations..... 64

A.V. Kanarskii. Influence of Recovered Pulp on the Properties of the Filter Kinds of Paper and Board..... 69

G.F. Prokshin, A.G. Stukova. On Mechanism of Cellulose-Fibrous Suspension Purification in Centrifugal Sorters..... 75

M.N. Vasiliev, I.V. Alexandrov, D.A. Sykhov, O.M. Sokolov, D.G. Chukhchin, O.Yu. Derkacheva. Modification of Cellulose-Containing Materials in Electron-Beam Plasma..... 81

V.M. Ushanova, V.M. Voronin, S.M. Repyakh. Complex Conversion of Softwood Green..... 88

S.N. Vasiliev, V.I. Roshchin, L.Yu. Kostenko. Determination of Optimum Parameters of the Extraction Process of Separating Coniferous Wood Green's Extractives..... 92

L.V. Mayer, K.G. Bogolitsyn. Analytical Centrifuging of Hardwood Sulfate Lignin in Organic Solvents..... 98

Yu.G. Khabarov, L.V. Gerasimova. Modification of Lignins though Oxidizing Radical Combination. 1. Mechanism of Modification Reaction..... 102

A.F. Gogotov, A.N. Zakazov, V.A. Babkin. Application of the Reaction of Lignin with Barbituric Acid for Analysing Lignin and Ligno-Cellulose Materials..... 109

V.M. Balakin, N.I. Korshunova, S.N. Paznikova. New Modifier in the Production of Carbamide-Formaldehyde Resins and Particle Boards..... 116

MECHANICAL TECHNOLOGY OF WOOD AND WOODSCIENCE

V.I. Onegin, L.M. Sosna. Improvement of Equipment and Technology of Mechanical Processment of Wood..... 121

V.M. Payansky-Gvozdev, V.I. Onegin, L.M. Sosna. Informational Support of Technological Monitoring of Wood Working Processes..... 130

Yu.N. Kondratjev, S.I. Akishenkov, A.P. Vaenskaya. Measuring Residual Inner Strain in Lumber after Drying..... 137

JUBILEES

I.V. Revyako, V.M. Ivonin, N.F. Kulik, A.A. Kulygin, P.V. Sidarenko. Vitaliy S. Mayorov..... 141

OBITUARY

Editorial Staff of «Lesnoi Zhurnal». In Commemoration of Yury G. Butko..... 142

Index of Articles Issued by «Lesnoi Zhurnal» in 1997..... 143

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 06.091

ЛЕТОПИСЬ ЛЕСНОГО ДЕЛА

(к 165-летию «Лесного журнала» и 40-летию серии «Известия высших учебных заведений»)

Чем дальше отодвигает от нас время то или иное знаменательное историческое событие, тем больший интерес оно вызывает у потомков – продолжателей славных дел и традиций, тем выше ценится опыт предшественников, тем зримее их былые труды, стремления и чаяния сделать свою Родину могущественнее, богаче и краше. И можно без преувеличения сказать, что для лесоводов России одним из таких знаменательных событий явилось принятое 27 января 1833 г. решение Общества для поощрения лесного хозяйства приступить к изданию «Лесного журнала» «...в том предположении, что сие доставит Обществу возможность содействовать владельцам к правильному устройству лесного хозяйства сообщением полезных сведений о лесных науках и новых по сей части открытий». «Лесной журнал» стал первым периодическим лесохозяйственным изданием в России. Первым было и лесное общество, утвержденное 25 февраля 1832 г. императором Николаем I по докладу министра финансов Е.Ф. Канкрина, которому в то время был подчинен Лесной департамент. Издание «Лесного журнала» стало одной из главных забот Общества.

Журнал состоял тогда из пяти разделов:

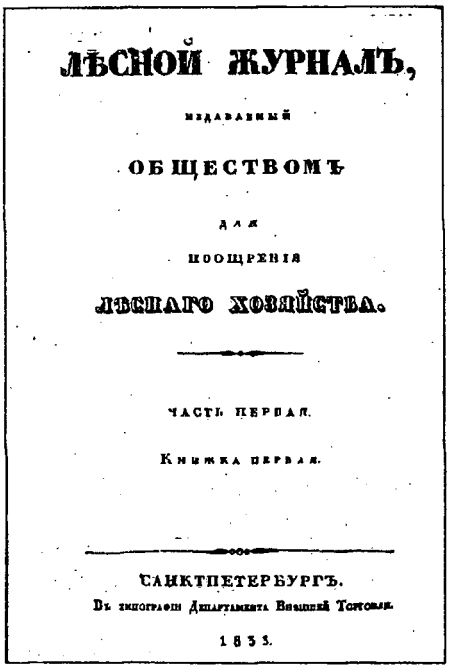
I. Лесохозяйственные науки: разведение лесов и деревьев; лесоохранение; лесная технология или лесоупотребление; лесная таксация или лесовычисление; история лесоводства.

II. Вспомогательные науки: лесная ботаника; лесная химия; познание почв лесных; зоология, в особенности лесная энтомология; лесоизмерение; лесная география; лесная статистика и топографические описания лесов.

III. Литература лесных наук: разбор сочинений по лесной части; библиографические сведения и объявления о вновь выходящих сочинениях по лесоводству; биографии ученых и указания по лесным наукам; труды известнейших лесоводцев и сочинителей по лесной части.

IV. Достопримечательности природы, новейшие изыскания и наблюдения: описания необычных и редких естественных явлений; новейшие изобретения по лесной части; описание полезных лесных орудий, приборов и моделей.

V. Смесь: описание лесных заведений и учреждений; задачи по лесным предметам; статьи об охоте; лесные и охотничьи анекдоты...



ЛѢСНОЙ ЖУРНАЛЪ,

ИЗДАВАЕМЫЙ

ОБЩЕСТВОМЪ

ДЛЯ

ПООЩРЕНІЯ

ЛѢСНАГО ХОЗЯЙСТВА.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Книжка первая.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

Въ типографіи Департамента Внѣшней Торговли.

1835.

Освещая широкий круг вопросов лесоводства, лесоустройства, лесной таксации, ботаники, дендрологии, зоологии, почвоведения, энтомологии, подсочки леса, лесной статистики и географии, истории лесоводства, журнал в таком виде выходил ежемесячно до 1845 г. Первым его редактором был Юханцев, затем – Ланге.

В марте 1845 г. Общество для поощрения лесного хозяйства было присоединено к Императорскому вольному экономическому обществу, лесное отделение которого издавало «Лесной журнал» до конца 1851 г. под руководством Арсеньева. В тот период задачи журнала несколько сузились: редакция считала целью « ... распространить в отечестве понятие о рациональном лесном хозяйстве и возбудить желание к его изучению». В журнале были выделены четыре рубрики: 1) леса и лесоводство в России; 2) леса и лесоводство в иностранных государствах; 3) библиография; 4) смесь.

Видная роль в «Лесном журнале» того времени принадлежала В.С. Семенову – выдающемуся деятелю русской науки о лесе, преподавателю С.-Петербургского лесного института. За период с 1835 г. по 1846 г. он опубликовал 68 интересных статей по лесной таксации и лесоустройству, лесоохранению, лесовозобновлению и лесоразведению, ботанике и физиологии растений, почвоведению, энтомологии, лесной статистике и географии, егерскому искусству. Оригинальные работы талантливых русских лесоводов А.А. Длатовского, А.Е. Теплоухова и А.Р. Варгаса, опубликованные на страницах «Лесного журнала», вошли в сокровищницу науки о лесе.

Для специалистов по лесной таксации и лесоустройству до сих пор интересны исторические исследования В.С. Семенова «Некоторые исторические сведения о лесной таксации и лесоустройстве до Гартига» (Лесн. журн. – 1841. – Ч. 3, кн. 3, № 9. – С. 290 – 342) и «Некоторые исторические сведения о методах таксации лесов от Гартига до новейшего времени» (Там же. – 1842. – Ч. 2, кн. 2, № 5. – С. 133 – 186).

Неизменный интерес лесоводов вызывает капитальный труд А.Е. Теплоухова «Некоторые сведения об учреждении правильного лесного хозяйства в имении С.В. Строгановой – Марьине» (Там же. – 1841. – Ч. 2. – С. 205 – 277). А всего патриарх русского лесоводства опубликовал в «Лесном журнале» с 1840 г. по 1850 г. 19 интереснейших статей по различным вопросам лесного хозяйства. Печатаясь в последующие

годы в «Трудах Вольного экономического общества», «Газете лесоводства и охоты», «Экономических записках», «Записках комитета лесоводства», «Пермских губернских ведомостях» и «Пермском сборнике», автор первого русского руководства по лесоводству (Устройство лесов в помещичьих имениях: Руководство для управителей, лесничих и землемеров. - СПб., 1848) и «Исторического взгляда на лесохозяйство в Пермском нераздельном имении гр. Строгановой» (Пермь, 1881) – книги замечательной и уникальной в то время – одну из последних своих работ доверил «Лесному журналу». Статья «Древесные растения, прозябающие в саду моем на открытом воздухе, в Ильинском селе, в долине р. Обвы Пермской губернии», содержащая полезные и для современных лесоводов и садоводов результаты долголетних тщательных наблюдений над местными и интродуцированными видами древесных растений, была напечатана на страницах «Лесного журнала» в год смерти выдающегося русского лесовода (1885. - № 3).

Большой интерес представляют исследования А.Р. Варгаса де Бедемара о запасе и приросте насаждений в С.-Петербургской, Тульской и Самарской губерниях. Результаты этих исследований он публиковал на страницах «Лесного журнала».

Замечательна работа лесничего Н.Г. Мальгина «Некоторые сведения о введении правильного лесного хозяйства в дачах Воткинского и Гороблагодатских заводов» (Лесн. журн. - 1841. - Ч. 3, кн. 2, № 8. - С. 159 - 241), в которой высоко оценивается значение первой русской лесоустроительной инструкции – «Инструкции об управлении лесною частью на горных заводах хребта Уральского по правилам лесной науки и доброго хозяйства» (СПб.: М-во финансов, 1830. - 175 с.). О значительности этой работы говорит тот факт, что спустя полвека «Лесной журнал» опубликовал «Мнение Мальгина об устройстве лесной части на Урале» (1892. - Вып. 6. - С. 505 - 526.).

Постоянным сотрудником «Лесного журнала» был и Ф.К. Арнольд – секретарь лесного отделения Вольного экономического общества.

К сожалению, маститый ученый, автор капитальных трудов «Русский лес» (1890, 1899) и «История лесоводства в России, Франции и Германии» (1895) оставил после себя лишь краткие упоминания о «Лесном журнале». Досадно также, что в «Истории лесоводства...» на с. 254, 334 и 363 он неверно указал год закрытия «Лесного журнала» – 1850, в связи с упразднением лесного отделения в Вольном экономическом обществе. На самом деле это печальное для русских лесоводов событие произошло в конце 1851 г. по злой воле чиновников, от которых зависела финансовая поддержка «Лесного журнала», не обеспокоенных судьбой лесов России. Несмотря на все старания редакции журнала и лесной общественности, в конце 1851 г. вышел последний 12-й номер «Лесного журнала» объемом всего лишь 39 страниц. Журнал прекратил существование на два десятилетия.

По словам Ф.К. Арнольда, «...лесоводство оставалось до 1855 года без особого, посвященного ему специально, органа печати. Недостаток этот был весьма чувствительным» (История лесоводства,... - С. 363). И вот неустанные хлопоты Ф.К. Арнольда, Н.В. Шелгунова, Н.М. Зобова и других лесоводов увенчались успехом: с 1 января 1855 г. стала издаваться «Газета лесоводства и охоты» с ежегодной субсидией Лесного департамента в 2500 р. Первым редактором и издателем этой газеты был Ф.К. Арнольд. С 1 января 1858 г. эти обязанности принял на себя Н.В. Шелгунов, впоследствии передавший их Шестакову. Затем газету редактировал Коноплин и после него Н.М. Зобов.

«Газета лесоводства и охоты» оказалась достойной преемницей «Лесного журнала». Она выходила еженедельно по субботам, с приложением в конце каждого месяца особого сборника статей и книг. Очень привлекательны для лесоводов многочисленные яркие, талантливо написанные статьи Н.В. Шелгунова и Н.М. Зобова, обладавших энциклопедическими знаниями и беспредельно преданных лесному делу, глубоко обеспокоенных судьбой русских лесов. Благодаря их неустанной деятельности «Газета лесоводства и охоты» в течение 5 лет верно служила русскому лесу, активно способствуя становлению и развитию отечественного лесоводства. Однако судьба ее оказалась такой же, как и судьба «Лесного журнала»: в 1859 г. вышел последний номер.

Большой заслугой газеты явилось привлечение лесничих в качестве авторов статей и заметок. Обращаясь со страниц газеты к лесничим, Н.В. Шелгунов просил присылать замечания и наблюдения, сделанные ими в лесу. «Эти-то замечания, схваченные в лесу, а не извлеченные из немецких лесоводственных сочинений, не могут и не должны пропасть для науки», – писал Н.В. Шелгунов и утверждал, что «лесное дело нельзя отделять от жизни, лесоводство как отвлеченное знание не существует». Последний редактор газеты Н.М. Зобов в своей прощальной статье, обращенной к читателям, писал: ««Газета лесоводства», в той области знания, которая ей была отведена, явилась вследствие потребности современной мысли и в свою очередь имела влияние на развитие этой мысли; ... она постоянно ратовала против всего отживающего, но глубоко пустившего корни в русскую почву, против педантизма, рутины, слепого подражания стране (Германии. – *О.Н.*), в которой условия совсем другие, нежели

ГАЗЕТА ЛѢСОВОДСТВА И ОХОТЫ.

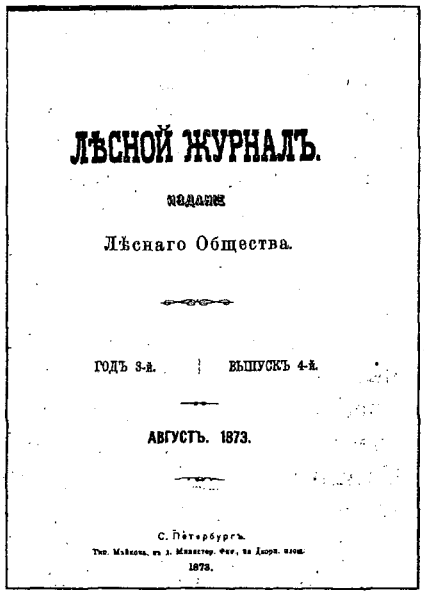
№ 1. ГОДЪ ТРЕТІЙ. 5 ЯНВАРЯ 1857.

в нашем отечестве, против узких и своекорыстных побуждений... «Газета лесоводства», находясь, в сравнении с другими периодическими изданиями, в совершенно исключительном положении, умела сохранить свое достоинство: она никогда не служила исключительным органом какой-либо партии и никогда интересы, чуждые науке, не запятнали ее страниц... .. Редакция газеты берет на себя смелость искренно благодарить своих сотрудников, близких и далеких, знакомых лично и знакомых только по убеждениям, и сказать своим читателям, что если она не сделала всего, что было должно, то сделала все, что могла» (1859. - С. 624).

В последующие 12 лет в России не было периодического лесного издания, а «... сообщения лесохозяйственные нашли себе приют в журнале Министерства государственных имуществ «Сельское хозяйство и лесоводство» (Арнольд Ф.К. История лесоводства в России, Франции и Германии. - СПб., 1895. - 364 с.). Отдельные статьи по лесному делу печатались в «Трудах Вольного экономического общества», выходивших с 1766 г. по 1915 г. (280 томов), в журнале «Русское сельское хозяйство» и других, нередко далеких от лесной тематики. Все это делало материалы разрозненными и труднодоступными для лесных специалистов, большинство из которых работало в провинции, вдали от С.-Петербурга и Москвы. Потребность же во взаимном обмене опытом ведения лесного хозяйства, мыслями, новыми сведениями и достижениями в лесном деле у лесничих, лесовладельцев и лесопромышленников, разбросанных на необъятных просторах России, была очень велика. Об этом постоянно говорили со страниц «Газеты лесоводства и охоты» Н.В. Шелгунов, Н.М. Зобов и другие авторы.

Шло время. 2 марта 1871 г. Министерство государственных имуществ утвердило устав Петербургского лесного общества. Первым его председателем был избран В.С. Семенов, вице-инспектор корпуса лесничих, председатель Ученого комитета Министерства государственных имуществ, генерал корпуса лесничих. В период 1833 – 1851 гг. он был постоянным и активным сотрудником «Лесного журнала». Общество возобновило издание «Лесного журнала», первый номер вышел в августе 1871 г. В журнале были предусмотрены восемь разделов: 1) статьи по всем отраслям лесного хозяйства; 2) влияние законов и обычаев на успехи лесного хозяйства; 3) лесоторговый отдел; 4) лесохозяйственная библиография, разбор важнейших русских и иностранных сочинений по лесному хозяйству; 5) лесная хроника и смесь; 6) известия о деятельности Лесного общества; 7) обзор вновь выходящих постановлений по Лесному управлению; 8) объявления, касающиеся предметов лесного хозяйства.

Тематика журнала охватывала все отрасли лесного хозяйства. Много внимания уделялось вопросам организации лесного опытного дела, развития степного лесоразведения, подготовки специалистов. В разное время журнал редактировали Н.С. Шафранов, А.Ф. Рудзкий, Н.С. Нестеров, Л.И. Яшнов и другие видные лесоводы.



ЛѢСНОЙ ЖУРНАЛЪ.

ИЗДАВАЕМЫЙ

Лѣснаго Общества.

ГОДЪ 3-й. | ВЫПУСКЪ 4-й.

АВГУСТЪ. 1873.

С. Петербургъ.
Тип. Майкова, въ д. Министер. Фин., на Дворц. площ.
1873.

Последним редактором старого «Лесного журнала» был с 1904 г. по 1918 г. Г.Ф. Морозов. На страницах журнала выступали лесничие, лесоустроители, ученые. Обращают на себя внимание злободневные публикации П.И. Жудры (1875. - Вып. 4, 6) из серии «Вопросы дня», написанные ярко, талантливо, читаемые и сегодня с захватывающим интересом; замечательны работы Ф.К. Арнольда, А.Ф. Рудзкого, П.Н. Верехи, В.Т. Собичевского, Н.С. Шафранова, М.К. Турского, Д.М. Кравчинского, Д.Н. Кайгородова, М.М. Орлова и многих других талантливых лесоводов-практиков и ученых. Небезынтересно заметить, что А.Ф. Рудзкий, редактировавший «Лесной журнал» в 1877 – 1880 гг., подписывал свои очень живые, яркие критические статьи псевдонимом «Провинциал».

Непреходящее значение имеет труд архангельского таксатора Н.А. Гракова, который установил существование одновозрастных насаждений. «Лесной журнал» сделал это открытие достоянием отечественного и мирового лесоводства (Оборот хозяйства: По поводу исследования лесов Архангельской губернии // Лесн. журн. - 1896. - Вып. 2; 1897. - Вып. 3. - С. 419 - 447). Оно в корне изменило подход к выборочному хозяйству в лесах Севера и позволило лесоводам правильно решать сложные вопросы лесопользования.

Благодаря «Лесному журналу» вологодский лесоустроитель И.И. Гуторович явился первооткрывателем «хозяйственных типов насаждений». Его замечательная статья «Заметки северного лесничего», к которой и сегодня обращаются исследователи лесов Европейского Севера России, была опубликована в журнале за 1897 г. (Вып. 2. - С. 216 - 228; Вып. 5. - С. 789 - 799).

В 1902 г. на страницах «Лесного журнала» появилась обстоятельная работа Н.К. Генко «Характеристика Беловежской пущи и исторические о ней данные» (Вып. 5. - С. 1012 - 1056; Вып. 6. - С. 1269 - 1302). Самобытность его классификации типов насаждений, простота решения сложнейшего по тем временам вопроса о хозяйственном разделении лесов на естественной основе заслуженно поставили Н.К. Генко в число первых лесотипологов России.

Одновременно с И.И. Гуторовичем и Н.К. Генко и независимо друг от друга над созданием классификаций хозяйственных типов насаждений работали другие лесоустроители и лесничие России. Среди них особо выделялся П.П. Серебренников из Вельского удельного округа, замечательные работы которого по лесной типологии и лесо-

устройству опубликованы в «Лесном журнале» (1904. - Вып. 1. - С. 69 - 93; Вып. 2. - С. 341 - 380 и др.).

Среди славных имен северных лесоустроителей, много сделавших по исследованию таежных лесов, чьи талантливые работы печатались в «Лесном журнале», нельзя не назвать имя Ф.Н. Флоровского. В вып. 2 за 1894 г. опубликована очень содержательная статья «К вопросу о хозяйстве в лесах Севера» за подписью «Один из лесничих Севера». Рассматривая широкий круг проблем северного лесного хозяйства, автор дает емкие характеристики лесных сообществ (типов насаждений – *О.Н.*), наиболее часто встречающихся на Европейском Севере России, обращая особое внимание на их хозяйственное значение. Автором этой великолепной статьи, как об этом мы узнаем из публикации А.А. Битриха (Лесн. журн. - 1916. - Вып. 3 - 4. - С. 335 - 341), оказался Ф.Н. Флоровский – большой знаток лесов Севера и северного лесного хозяйства. Однако имя его, несмотря на оригинальные и очень интересные выступления в печати, не было известно широкому кругу лесных деятелей, так как его разные псевдонимы знали лишь в редакциях «Лесного журнала», «Лесопромышленного вестника», «Русских ведомостей» и в редакционной комиссии «Трудов Вольного экономического общества», где он публиковался.

Яркие страницы в истории «Лесного журнала» вписаны корифеем лесоводственной науки Г.Ф. Морозовым. Под его влиянием, как редактора журнала, постепенно изменилась идейная направленность журнала; в нем стали публиковаться и обсуждаться социальные вопросы. Г.Ф. Морозов считал, что в «Лесном журнале» должны рассматриваться проблемы лесоведения и лесоводства, экономики и организации лесного хозяйства и его политики. За 15 лет редакторской работы Г.Ф. Морозов, по свидетельству В.Н. Сукачева, поднял «Лесной журнал» на невиданную высоту (Георгий Федорович Морозов (к 100-летию со дня рождения) 1867 - 1967 гг. - М.: Лесн пром-сть, 1967. - С.11).

В «Лесном журнале» морозовского периода мы находим множество интересных статей, не потерявших своего значения для науки и практики и сегодня, написанных лесничими, лесоустроителями, учеными лесоводами. Среди плеяды талантливых авторов и северные лесоводы: П.П. Серебренников, А.С. Рожков, А.А. Битрих, Г.Г. Гулюшкин, М.Д. Успенский, С.Г. Нат, Э.И. Шабак, К.И. Егоров.

В «Лесном журнале» публиковались все материалы деятельности Петербургского лесного общества, обзоры отечественной и иностранной лесной литературы, биографии видных деятелей на лесном поприще, прекрасные фотографии лесных видов и портреты, делавшие журнал еще более привлекательным.

Старый «Лесной журнал» – наше национальное достояние, летопись лесного дела, бесценная кладовая накопленных наукой и практикой знаний о лесе и лесном хозяйстве, замечательный печатный памятник творцам отечественного лесного хозяйства: ученым, лесничим,

лесоустроителям – всем, кому были дороги судьбы русского леса, кто понимал исключительно важное значение его для России.

Социалистическая революция 1917 г., новые веяния, коренная ломка жизни России, к сожалению, привели к постепенному свертыванию всех прежних лесных органов периодической печати. Не избежал этой участи и «Лесной журнал», прекративший существование в конце 1918 г. Но создавалась и новая лесная периодика, которая стремительно развивалась. Достаточно сказать, что за период 1917 - 1927 гг. возникло 51 периодическое лесное издание, в том числе «Леса Республики», «Лесное дело», «Сельское и лесное хозяйство», «Лесная кооперация», «Лесопромышленное дело», «Лесное хозяйство», «Лесопромышленность и топливо», «Работник земли и леса», «Лесовод». С течением времени одни издания исчезали, другие появлялись.

Выпуск «Лесного журнала» был возобновлен только в 1958 г. как одного из журналов серии «Известия высших учебных заведений» Министерства высшего образования СССР. Честь издавать «Лесной журнал» была оказана Архангельскому лесотехническому институту. Главным редактором стал ректор АЛТИ Ф.И. Коперин, его заместителями П.И. Войчаль и А.Э. Грубе. Первый номер журнала открывался рубрикой «От редакции», в которой П.И. Войчаль писал: «Наименование «Лесного журнала», присвоенное нашему журналу, возлагает на нас большую ответственность и обязывает сделать журнал достойным носить имя его славного предшественника... »

Далее были сформулированы цели и задачи нового «Лесного журнала»: «Наш журнал будет публиковать статьи, освещающие результаты научно-исследовательских работ, выполненных работниками вузов, передовой отечественный опыт, определяющий направление и развитие научных исследований во всех отраслях лесного дела, опыт зарубежных стран, отдельные разделы или рефераты диссертационных работ.

Через «Лесной журнал» будет организован обмен научной информацией по различным вопросам лесной науки и техники между высшими учебными заведениями, производственными предприятиями, научно-исследовательскими и проектными учреждениями. В журнале будут также публиковаться статьи, связанные с внедрением в производство результатов законченных работ, материалы межвузовских научных конференций и совещаний, статьи обзорного и методического характера.

Редакция ставит своей задачей систематически освещать на страницах журнала теоретические проблемы лесного хозяйства, вопросы механизации производственных процессов в лесу и на фабрично-заводских предприятиях, в том числе достижения автоматики и телемеханики; вопросы экономики и организации производства; вопросы химизации лесного хозяйства, в частности рационального использования отходов и т. д.».

Прошло 40 лет. Все это время «Лесной журнал» находился на острие передовой науки и практики, значительно расширяя тематику и круг освещаемых проблем. Достаточно сказать, что если в начальный период в журнале было 7 разделов, то современный «Лесной журнал» включает 15 и более разделов и рубрик: лесное хозяйство; лесоэксплуатация; механическая обработка древесины и древесиноведение; химическая переработка древесины; экономика и организация производства; методика и практика преподавания; компьютеризация учебных и технологических процессов; краткие сообщения и обмен опытом; история науки; прочие материалы (научные конференции и совещания, критика и библиография, памяти ученых, юбилеи и др.)

Новый и, по мнению лесных специалистов, весьма полезный опыт накоплен «Лесным журналом» в издании специальных тематических номеров. Это «Экологический выпуск» (№ 6, 1989); «Бореальные леса – проблема международная» (№ 4, 1992); Материалы исследований по Государственной научно-технической программе «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» (№ 2 - 3, 1993; № 3, 1994; № 5 - 6, 1994; № 1 - 2, 1996; № 6, 1997); «75 лет Воронежской высшей школе лесоводов» (№ 4, 1994); Материалы Международного семинара «Особенности строительства автомобильных дорог на Европейском Севере» (№ 6, 1995); Материалы, посвященные 65-летию Уральской государственной лесотехнической академии (№ 4 - 5, 1996); Материалы, посвященные 90-летию Брянского опытного лесничества (№ 1- 2, 1997); Материалы исследований по межвузовской инновационной научно-технической программе «Переработка растительного сырья и утилизация отходов», Материалы российско-норвежского семинара (№ 4, 1997); Материалы исследований по Государственной научно-технической программе России «Российский лес» (№ 5, 1997).

Поддерживая постоянную тесную связь с лесными вузами, редколлегия журнала практикует выездные заседания и читательские конференции. Они успешно проведены во Львове, Москве, Воронеже, Екатеринбурге, Красноярске.

Не говоря более о содержании журнала, его авторах, сделавших журнал привлекательным (обо всем этом лучше и объективнее скажут будущие историки), позволю себе отослать уважаемого читателя к уже имеющимся публикациям о старом и новом «Лесном журнале» (см. список литературы в конце статьи). Здесь лишь подчеркну, что современный «Лесной журнал» явился достойным преемником знаменитого старого «Лесного журнала», полностью сохранившим его главную идею единства лесного дела.

Предназначенный для научных работников, аспирантов, широкого круга лесных специалистов, преподавателей вузов и техникумов, студентов старших курсов журнал сразу привлек большое число других читателей и завоевал популярность не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами. Журнал читают во многих странах мира.

Постоянный успех «Лесного журнала» обеспечивается работой высококвалифицированных специалистов – членов редакционной коллегии и сотрудников редакции. Они сумели привлечь к работе большой авторский коллектив ведущих ученых, докторов и кандидатов наук, профессоров и доцентов, старших преподавателей и ассистентов, аспирантов и соискателей ученых степеней, производственников, хороших рецензентов.

Многое сделали для «Лесного журнала» его главные редакторы–ректоры Архангельского ЛТИ Ф.И. Коперин (1958 - 1966 гг.), И.М. Боховкин (1967 - 1979 гг.) и тогдашний проректор по научной работе Н.В. Никитин, который был членом редколлегии треть века. Особо следует отметить заслуги И.С. Мелехова – ученого лесовода с мировым именем, главного редактора «Лесного журнала» с 1980 г. по 1993 г. и члена

Коперин
Федор Иванович

Боховкин
Иван Михайлович

Мелехов
Иван Степанович

редколлегии со дня возрождения журнала до конца своей жизни в декабре 1994 г. Более 31 года посвятил «Лесному журналу» П.И. Войчаль, из них 13 лет в должности заместителя главного редактора (1958 - 1971), – человек высокой культуры, беспредельно преданный профессии лесовода, энциклопедист. В течение 26 лет активным членом редколлегии был Г.Л. Дранищников – высококлассный специалист по химической переработке древесины. Редколлегия, редакция, авторы журнала глубоко чтят память об А.И. Кольцовой, которая 32 года была ответственным секретарем «Лесного журнала».

С 1993 г. «Лесной журнал» возглавляет ректор Архангельского государственного технического университета О.М. Соколов. Его заместители Е.С. Романов и С.И. Морозов на протяжении трех десятилетий отдают свой богатый опыт и обширные знания «Лесному журналу». С первого дня членом редколлегии является В.В. Щелкунов – непревзойденный знаток в области сухопутного транспорта леса.

Романов
Евгений Самуилович

Соколов
Олег Михайлович

Морозов
Станислав Иванович

Авторам, рецензентам, членам редколлегии журнала всегда приятно бывать в редакции, где работает слаженный коллектив больших энтузиастов «Лесного журнала»: ответственный секретарь Р.В. Белякова, в 1990 г. сменившая А.И. Кольцову; имея 26-летний опыт издательской деятельности, она творчески и инициативно руководит работой редакции; ведущий редактор Н.П. Бойкова, обладающая обширными знаниями в области лесного дела и редактирования, более 37 лет редактирует «Лесной журнал»; редактор Л.С. Окулова – специалист по химической переработке древесины, соавтор ряда печатных работ; корректор Е.Б. Краснова – грамотный и добросовестный работник.

В сложной экономической обстановке, за короткий срок оснастив редакцию новейшей техникой, они сумели перейти на компьютерный набор и верстку журнала. Стремление постоянно совершенствовать журнал, идти в ногу со временем заставляет коллектив редакции искать новые формы и методы работы.

За истекшие 40 лет «Лесной журнал», находясь на передовых рубежах лесной науки, внес большой вклад в пропаганду научно-технических знаний по всем отраслям лесного дела и способствовал повышению научного уровня ведения лесного хозяйства, лесоустройства, решению проблем повышения продуктивности лесов и охраны природы. Активно способствуя научно-техническому прогрессу в лесном хозяйстве, лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности, журнал поднимает и уровень подготовки инженерно-технических и научных кадров этих отраслей народного хозяйства России.

В 165-летней истории «Лесного журнала» последние 40 лет – период времени сравнительно небольшой, но наполнен он большим содержанием. Новый «Лесной журнал» внес в сокровищницу науки о лесе свой весомый вклад, значение которого непреходяще.

Литература о «Лесном журнале»

Мелехов И.С. Очерк развития науки о лесе в России. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 207 с.

Бейлин И.Г. Очерки по истории лесных обществ дореволюционной России . - М.: Гослесбумиздат, 1962. - 158 с.

Таранович В.П. К истории развития русской лесной периодической печати // Лес, его изучение и использование: Лесн. сб. - Л.: Изд-во АН СССР, 1928. - Вып. 3. - 228 с.

Войчаль П.И. От редакции // Лесн. журн. - 1958. - № 1. - С. 3 - 4. - (Изв. высш. учеб. заведений).

Войчаль П.И. О проблематике «Лесного журнала» // Там же. - 1960. - № 4. - С. 3 - 6.

Войчаль П.И. «Лесному журналу» 10 лет // Там же. - 1968. - № 2. - С. 3 - 4.

Боховкин И.М., Романов Е.С. На переднем крае лесной науки // Там же. - 1978. - № 2. - С. 3 - 4.

Мелехов И.С., Родин А.Р., Мерзленко М.Д. К 145-летию «Лесного журнала» // Там же. - 1978. - № 2. - С. 171 - 172.

Мелехов И.С. Итоги работы и задачи «Лесного журнала» (к 25-летию со дня основания серии «Известия высших учебных заведений», раздел «Лесной журнал») // Там же. - 1983. - № 2. - С. 3 - 8.

Мелехов И.С, Мерзленко М.Д., Трофимов П.М. 150-летие основания первого «Лесного журнала» // Там же. - 1983. - № 2. - С. 121 - 125.

Мигунова Е.С. О становлении лесной типологии (к 150-летию основания «Лесного журнала») // Там же. - 1983. - № 2. - С. 125 - 127.

Гусев И.И., Неволин О.А. «Лесной журнал» и проблемы лесоустройства // Там же. - 1983. - № 2. - С. 9 - 15.

Романов Е.С. Редколлегия «Лесного журнала» во Львове // Там же. - 1991. - № 6. - С. 133.

Неволин О.А. «Лесному журналу» – 160 лет // Там же. - 1992. - № 6. - С. 131 - 133.

Морозов С.И., Веретенников А.В. Читательская конференция «Лесного журнала» // Там же. - 1994. - № 2. - С. 143 - 144.

Морозов С.И., Белякова Р.В. Читательская конференция в Екатеринбурге // Там же. - 1995. - № 1. - С. 137 - 139.

Соколов О.М. О работе «Лесного журнала» в 1996 г. // Там же. - 1996. - № 6. - С. 145 - 151.

Хлебова В.В., Ованесова С.И. «Лесной журнал» в центре Сибири // Там же. - 1996. - № 4 -5. - С. 207 - 208.

О.А. Неволин
Архангельский государственный
технический университет

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК [630*812/813] : 674.032.13

С.М. СИНЬКЕВИЧ, З.А. КОРЖИЦКАЯ, Т.А. СИНЬКЕВИЧ

Институт леса Карельского НЦ РАН

Синькевич Сергей Михайлович родился в 1951 г., окончил в 1973 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник Института леса Карельского НЦ РАН. Имеет более 40 печатных работ в области ухода за лесом, дендрохронологии, лесной экологии.

Коржицкая Зоя Александровна родилась в 1938 г., окончила в 1961 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института леса Карельского НЦ РАН. Имеет более 100 печатных работ в области химии и технологии целлюлозно-бумажной промышленности, экологии.

Синькевич Татьяна Афанасьевна родилась в 1950 г., окончила в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат сельскохозяйственных наук, научный сотрудник Института леса Карельского НЦ РАН. Имеет более 30 печатных работ в области ухода за лесом, лесной экологии и ботаники.

КАЧЕСТВО ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ, ВЫРАЩЕННОЙ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ УХОДЕ ЗА ЛИСТВЕННО-ЕЛОВЫМИ ДРЕВОСТОЯМИ

Изучены сучковатость стволов, плотность и химический состав древесины ели, а также физико-механические свойства сульфитной целлюлозы, полученной из нее. Результаты исследований подтверждают хорошее качество древесины ели, выращенной при комплексном уходе в лиственно-еловом древостое.

Stem knottiness density and chemical composition of spruce wood as well as physical-and-mechanical properties of the sulphite pulp obtained have been studied. The research results confirm a good quality of the spruce wood grown by complex cultivation in deciduous-spruce stands.

Развитие сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности Северо-Запада в значительной степени может быть обеспечено за счет выращивания еловых насаждений путем интенсивного ухода за лиственно-еловыми древостоями. Проведение его в широких масштабах в последние годы стало реальным благодаря резкому расширению экспортных поставок березовой древесины.

Многочисленными опытами отечественных лесоводов [2, 3] неоднократно подтверждена возможность использования ели, находящейся под пологом лиственных, для формирования высокопродуктивных ельников. В зависимости от природных и экономических факторов для ускоренного выращивания ели можно применять лесоводственные мероприятия различной интенсивности. Однако информация о качестве получаемой древесины, за исключением сведений о ее плотности, практически отсутствует. В то же время резкое ускорение выращивания, в том числе с применением удобрений, дает основание ожидать изменения качества древесного сырья и может потребовать корректировки режимов его переработки. В связи с этим было предпринято исследование древесины ели, выращенной в режиме комплексного ухода, с целью оценки ее качеств для производства сульфитной целлюлозы.

Для этого исследованы размер и количество сучьев у отобранных деревьев, плотность и химический состав древесины, процесс варки при различных режимах и физико-механические показатели полученной целлюлозы.* Сохраненный после сплошной одноприемной уборки лиственного яруса древостой ели, часть которого была удобрена аммиачной селитрой, имел запас 15...18 м³/га при среднем диаметре 6 см.

---

* Аналитические работы выполнены сотрудниками Института леса Карельского НЦ РАН Л.В. Голубевой и М.А. Коржовой.

Средний диаметр сформировавшегося за 12 лет насаждения составил около 12 см, его запас – 100...150 м³/га. На удобренном и неудобренном участках отобрано по три модельных дерева, которые на момент проведения ухода имели исходный диаметр 4, 6 и 8 см, т. е. характеризовали наиболее представленные 12 лет назад ступени толщины. Образцы отбирали из разных частей ствола с учетом пропорционального представительства каждой части в его общем объеме. Базисная плотность определена согласно ГОСТ 16483.1–84. Химический анализ выполнен по методикам, опубликованным ранее [1, 4] . Сульфитные варки древесины проведены с варочной кислотой по режиму Кондопожского ЦБК. При определении физико-механических свойств целлюлозы использованы общепринятые методики.

Сортность балансовой древесины, как и любой другой, в значительной мере определяется размерами и количеством сучьев. На удобренном участке количество живых сучьев (рис. 1) у средних и более крупных деревьев оказалось значительно меньшим на высотах до 5 м и свыше 7 м, их диаметр – достоверно большим в 1,5–2,0 раза. У мелких стволов диаметр сучьев оказался достоверно большим в 1,5–2,0 раза. У мелких стволов различий в диаметре сучьев не отмечено, а их количество оказалось большим, за исключением самой нижней части кроны. В то же время по сучковатости древесина с обоих участков может быть отнесена в соответствии с ГОСТ 9463–88 к первому сорту. Даже при дальнейшем доращивании древостоя в течение 10 лет диаметр самых толстых сучьев у крупных деревьев не превысит 3 см, поскольку с увеличением сомкнутости крон уже идет процесс отмирания их нижней части.

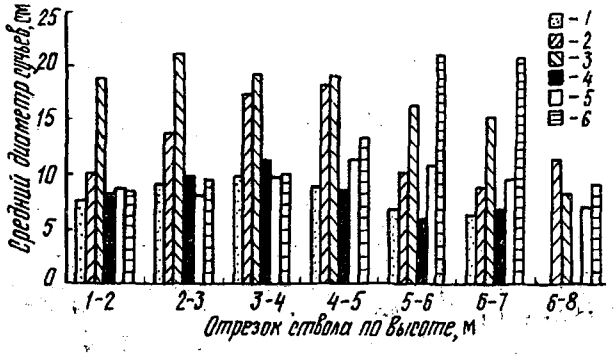


Рис. 1. Средний диаметр живых сучьев на разной высоте от пня при исходном диаметре ствола (ступени толщины) деревьев до ухода: *1*, *4* – 4; *2*, *5* – 6; *3*, *6* – 8 см; *1* – *3* – удобренные; *4* – *6* – неудобренные

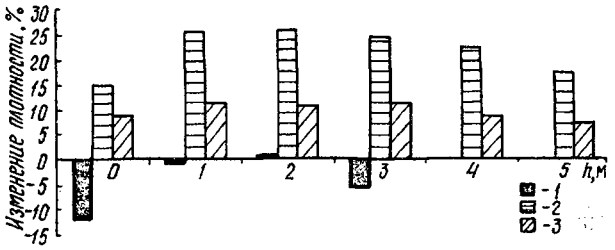


Рис. 2. Изменение плотности древесины ели на разной высоте от поверхности почвы *h* после уборки лиственного яруса: *1* – ступень толщины 4 см; *2* – 6; *3* – 8 см

Информация об изменении плотности относится, как правило, к образцам, взятым на высоте 1,3 м. Для оценки плотности дерева и древостоя в целом важны данные о динамике плотности на разных высотах (см. рис. 2, 3). Возрастание плотности на 10...25 % по отношению к периоду до проведения ухода проявилось у средних и более крупных деревьев по всей длине ствола. У экземпляров тоньше среднего в прикорневой и вершиной частях плотность уменьшилась. Внесение удобрений вызвало снижение плотности на 5...22 % по всей длине ствола у средних и более мелких деревьев и практически не изменило ее у более крупных. Изменения плотности на высоте груди тесно (коэффициент корреляции $R = 0{,}94$) связаны со средней плотностью древесины ствола (табл. 1) и имеют одинаковую с ней направленность.

Приведенные на рис. 1, 2 диаграммы свидетельствуют о снижении плотности в результате применения удобрений, однако более определенные количественные выводы могут быть сделаны только при использовании массового материала с привлечением других аналогичных объектов. Ранее опубликованные данные, охватывающие период 6 лет после уборки лиственного полога и внесения удобрений [5], свидетельствуют о снижении плотности древесины у наиболее мелких экземпляров и ее повышении у средних и более крупных деревьев. Данные о

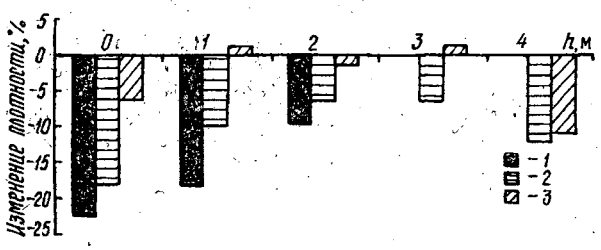


Рис. 3. Изменение плотности древесины ели на разной высоте от поверхности почвы *h* после уборки лиственного яруса и внесения удобрений: *1* – 4; *2* – 6; *3* – 8 см

Таблица 1

Средняя плотность (кг/м³) древесины ствола с участка до (числитель) и после (знаменатель) проведения ухода

Ступень толщины до ухода, см	Неудобренный участок	Удобренный участок
4	399 / 372	436 / 345
6	320 / 389	389 / 343
8	355 / 385	349 / 342

влиянии удобрений на плотность древесины также согласуются с приведенными на рис. 1, 2. По сравнению с действием уборки лиственного полога внесение удобрения снижает плотность на высоте груди в среднем на 4...7 %. Расчет среднего показателя плотности для насаждения в целом с учетом участия деревьев разной крупности в общем приросте показал, что плотность древесины, формирующейся после уборки лиственного яруса, выше на 5...10 % по сравнению с периодом до проведения ухода, а в случае применения удобрений – на 2...5 %. Достоверное снижение плотности на 5 % в результате применения удобрений обнаружено также сотрудниками ЦНИИМОД при оценке древесины из насаждения, где уборка лиственных выполнена 16 лет назад.

Древесина, сформировавшаяся после ухода, в большинстве случаев имеет (табл. 2) пониженное содержание смолистых веществ. В среднем экстрагируемых спиртобензолом соединений в древесине после ухода стало меньше на 0,3 %, что составляет около 1/5 их прежнего содержания. Смолистость у средних и более мелких деревьев на удобренном участке снизилась в 1,5–2,0 раза больше, чем на неудобренном. В то же время у крупного дерева наблюдается увеличение содержания смол, что, однако, явно связано с их пониженным количеством до ухода. Снижение смолистости является благоприятным фактором, уменьшающим «смоляные» затруднения при варке древесины сульфитным способом.

В большинстве случаев характерно понижение содержания лигнина в древесине в среднем на 1 %, что также благоприятно для производства целлюлозы.

Анализ наличия моносахаридов выявил заметное перераспределение их между собой при общем увеличении на 0,5 % после рубки и на 0,5...2,0 % после внесения удобрений. Наиболее выражено возрастание количества глюкозы после проведения ухода у мелких и крупных деревьев на удобренном участке и в неудобренном древостое у наиболее крупных деревьев при одновременном снижении самых мелких стволов. Доля маннозы во всех случаях увеличилась на 0,5...1,0 %, ксилозы – уменьшилась на 1,1...1,4 % в удобренном древостое и у крупных неудобренных деревьев, но повысилась у мелких. Такая же особенность, но менее ярко, проявилась и при определении арабинозы. С галактозой каких-либо четких закономерностей не выявлено.

Таблица 2

Химический состав древесины (% от абс. сухой массы) до (числитель) и после (знаменатель) проведения ухода

Показатели	Численные значения показателей на участках при ступени толщины, см					
	Неудобренный участок			Удобренный участок		
	4	6	8	4	6	8
Экстрактивные вещества	1,65 / 1,35	1,73 / 1,46	1,25 / 1,13	1,79 / 1,11	2,17 / 1,65	1,06 / 1,18
Лигнин	28,88 / 28,34	29,82 / 27,55	27,88 / 27,97	29,38 / 29,09	29,35 / 28,36	29,03 / 27,69
Полисахариды (по РВ)	70,99 / 72,71	69,58 / 72,66	73,82 / 72,80	68,93 / 72,63	70,18 / 73,12	71,86 / 74,28
Моносахариды (в пересчете на полисахариды):						
галактоза	2,30 / 2,86	2,39 / 2,35	2,41 / 2,82	2,69 / 2,86	2,93 / 2,68	2,91 / 2,24
глюкоза	48,63 / 46,07	47,26 / 47,06	46,87 / 49,36	44,99 / 48,42	45,19 / 46,63	45,08 / 49,22
манноза	10,36 / 11,31	10,52 / 11,13	10,56 / 11,50	10,34 / 10,81	10,21 / 10,94	11,39 / 11,80
арабиноза	2,45 / 3,52	3,14 / 2,63	3,31 / 1,64	3,32 / 2,65	2,99 / 2,92	3,25 / 2,60
ксилоза	7,38 / 7,84	7,96 / 8,62	8,46 / 7,00	8,47 / 7,21	9,29 / 7,93	7,58 / 6,42

Делигнификацию древесины проводили при разной продолжительности варки на конечной температуре, увеличение которой значительно (до 3,0...3,5 %) снижало выход целлюлозы (табл. 3). Одновременно, независимо от варианта ухода и категории крупности стволов, содержание лигнина в целлюлозе и процент непровара уменьшались более чем в 2 раза.

Для древесины, сформировавшейся после проведения ухода, характерны заметное достоверное уменьшение (на 1/3) содержания лигнина в целлюлозе (рис. 4) и слабое (на 1...2 %) снижение (табл. 3) общего выхода целлюлозы при варке образцов с удобренного и неудобренного участков.

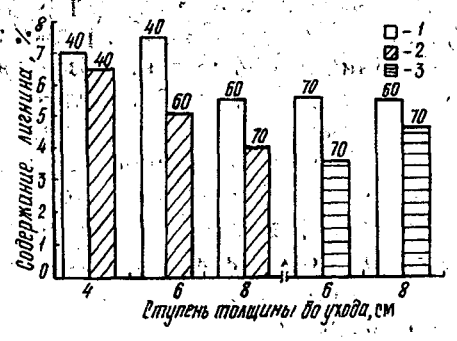


Рис. 4. Содержание лигнина в целлюлозе из древесины ели: *1* – сформировавшейся до ухода; *2* – после проведения рубки; *3* – после рубки и внесения удобрений (цифры над столбиками – продолжительность варки на конечной температуре, мин)

Таблица 3

Характеристика сульфитной целлюлозы из древесины, сформировавшейся при различных режимах выращивания

Ступень толщины, см	Продолжительность варки, мин	Выход, %			Степень делигнификации, ед. Каппа
		Сортированная масса	Непровар	Общий	
Древесина, сформировавшаяся до ухода					
4	40	44,95	7,65	52,60	41,50
6	40	42,45	11,55	54,00	43,80
6	70	43,75	6,22	50,00	34,25
8	60	49,55	2,51	52,05	32,60
Древесина, сформировавшаяся после ухода: в неудобренном насаждении					
4	40	45,50	8,01	53,50	38,50
4	60	47,20	4,41	51,60	31,90
6	60	44,80	8,21	53,00	30,25
8	70	44,95	1,91	47,85	24,05
8	100	44,25	-	44,25	10,65
в удобренном насаждении					
6	70	44,91	2,22	47,12	21,00
6	100	43,87	-	43,87	8,53
8	70	47,87	2,51	50,37	27,33

Оптимальное содержание лигнина для целлюлозы, используемой в производстве бумаги, составляет 4...5 %. Поэтому из полученных целлюлозных масс были выбраны образцы примерно с таким же содержанием лигнина и из них получены отливки, предназначенные для испытания на механическую прочность.

Анализ физико-механических показателей (табл. 4) выявил значительную тесноту связи некоторых из них с содержанием лигнина в целлюлозе. С его увеличением сопротивление раздиранию уменьшается ($R = -0,86$), но увеличиваются разрывная длина ($R = 0,66$) и сопротивление излому ($R = 0,72$). Учитывая выявленную общую тенденцию к снижению содержания лигнина в целлюлозе после ухода (см. рис. 3), можно считать, что освобождение ели из-под полога лиственных пород уменьшает разрывную длину полученной из нее целлюлозы приблизительно на 10 % и на столько же увеличивает сопротивление раздиранию. Данные для древесины ели с удобренного участка не позволяют сделать вывод о влиянии удобрений на физико-механические показатели целлюлозы.

Таким образом, значительное ускорение роста ели нижних ярусов после уборки лиственного полога не приводит к снижению качества древесины. Внесение удобрений, с учетом вызванного им повышения

Таблица 4

Физико-механические показатели целлюлозы из древесины, сформировавшейся при различных режимах выращивания

Ступень толщины, см	Плотность, г/см³	Разрывная длина, м	Сопротивление		
			излому, ч.д.п.	продавливанию, кПа	раздиранию, мН
Древесина, сформировавшаяся до ухода					
6	0,795	11 210	4 900	650	670
8	0,773	11 670	2 450	550	840
Древесина, сформировавшаяся после ухода: в неудобренном насаждении					
4	0,759	10 830	4 290	620	520
4	0,745	9 960	3 470	640	750
6	0,702	10 090	4 190	590	760
8	0,712	9 820	2 795	620	820
в удобренном насаждении					
6	0,789	9 890	2 520	550	740
8	0,765	10 630	2 450	570	690

прироста в среднем на 25 % и снижения вариабельности плотности в насаждении, представляет положительный фактор при организации ускоренного выращивания ели. Выявлено положительное влияние ухода за елью и внесения удобрений на химический состав древесины; происходит уменьшение содержания смолистых веществ и лигнина при одновременном повышении количества целлюлозы. Отмечено снижение содержания лигнина в сульфитной целлюлозе из еловой древесины, сформировавшейся после уборки лиственных; тенденции снижения прочности целлюлозы не выявлено. В целом полученные образцы целлюлозы имели высокую прочность, особенно на разрыв и раздирание, т. е. они являются пригодными для производства газетной бумаги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Гелес И.С., Коржова М.А. Метод определения полисахаридов в древесине и целлюлозе. - Петрозаводск, 1979. - [2] с. - (Информ. листок / КарЦНТИ; № 125). [2]. Декатов Н.Е. Рационализировать использование лиственно-еловых древостоев // Лесное хозяйство. - 1958. - № 12. - С. 18-24. [3]. Казимиров Н.И. Ельники Карелии. - Л.; 1971. -138 с. [4]. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М., 1965. - 411 с. [5]. Синькевич Т.А., Синькевич С.М. Комплексный уход в лиственно-еловых лесах Карелии. - Петрозаводск, 1991. - 136 с.

Поступила 28 июля 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 676.017

В.И. КОМАРОВ

Архангельский государственный технический университет

Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 130 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проведено сравнение различных методов измерения сопротивления раздиранию; представлены реологические модели бумаги и картона. Приведено описание трех основных классов материалов в соответствии с характером деформирования и рассмотрены некоторые положения механики разрушения, которые могут найти применение при оценке качества целлюлозно-бумажных материалов.

The comparison of different methods of measuring the tear strength has been carried out; reological models of paper and cardrboard are presented. The description of three main classes of materials is given according to the deformation character. Some aspects of the destruction mechanics are considered that can find their application in assessment of the quality of pulp-and-paper materials.

Сравнительно новым научным направлением, лежащим на стыке механики деформируемого тела, материаловедения и физики разрушения, является механика разрушения [4, 15]. Ее преимущество перед традиционными методами оценки качества материала – наличие количественных обобщенных критериев, связывающих критическое напряжение разрушения с длиной трещины. Оценка с позиции механики разрушения

качества целлюлозных и композитных материалов (близких по свойствам к целлюлозно-бумажным [5, 18]) применяется достаточно широко [3, 19]. Испытания, основанные на положениях механики разрушения, должны найти свое место как при разработке новых видов целлюлозно-бумажных материалов, так и при оценке пригодности этих материалов либо для дальнейшей переработки, либо для использования в качестве готового продукта [24]. Способность структуры сопротивляться дальнейшему распространению трещин, т. е. сохранять прочность при наличии дефектов, особенно важна для таких материалов, как бумага для печати, мешочная бумага, различные виды картона и др.

Еще в начале 20-х годов XX века производители бумаги установили важность трещиностойкости материала. Было разработано три способа испытаний для оценки сопротивления листа бумаги раздиранию [21, 34]: *а* – внутреннее сопротивление раздиранию – метод Эльмендорфа (рис. 1, *а*); *б* – сопротивление раздиранию в плане (рис. 1, *б*); *в* – сопротивление раздиранию образца с боковым надрезом (рис. 1, *в*).

Характеристика «внутреннее сопротивление раздиранию» является общепринятой (рис. 1, *а*). (Под термином «сопротивление раздиранию» подразумевают внутреннее сопротивление раздиранию.) В этом случае на раздирание предварительно надрезанного образца бумаги затрачивается работа, которая измеряется разностью потенциальных энергий маятника в начале и в конце качания. Действующие параллельные силы направлены перпендикулярно плоскости образца в разные стороны, поэтому дальнейшее распространение трещины происходит не в виде разрыва, а в виде среза и кручения. Этот метод подвергается справедливой критике. Указываются следующие источники ошибок: во-первых, при испытании затрачивается добавочная работа на изгиб бумаги и трение друг о друга краев раздираемого образца; во-вторых, теоретически показания прибора должны быть пропорциональны количеству раздираемых слоев, но, так как величина этой характеристики зависит от продолжительности испытания, фиксируемая величина сопротивления раздиранию будет меньше у образца с большим содержанием слоев; в-третьих, имеет место трение стрелки прибора, а также переменное (изменяющееся в период между калибровками прибора) трение; в-четвертых, раздирание образца не всегда происходит по прямой линии и сопровождается его расщеплением.

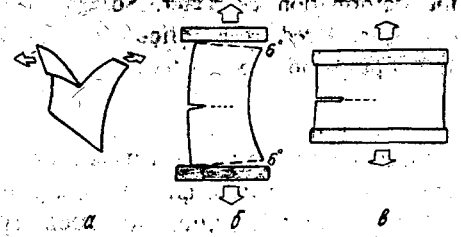


Рис. 1. Методы измерения сопротивления раздиранию: *а* – метод Эльмендорфа; *б* – надрыв в плане; *в* – сопротивление краевому надрыву

На рис. 1, *б* показана схема испытания на раздирание в плоскости листа. Образец с боковым надрезом помещают в зажимы, каждый из которых поворачивается на 6° в плоскости образца. Края надреза при этом образуют угол 12°. Затем зажимы раздвигают параллельно, и разрыв распространяется по образцу. Скорость нагружения 5 см/мин. Ширина образца 63 мм. Длина надреза 20 мм. После разрушения образца рассчитывают затраченную работу (по диаграмме усилие – удлинение), величина которой делится на длину разрушения, т. е. рассчитывается удельная работа распространения трещины. Но такое испытание является очень условным, так как оно не соответствует фактическому воздействию, которому подвергается бумага при переработке. Поэтому реальные условия нагружения бумаги более точно имитирует обычное испытание на растяжение образца, в котором сделаны боковые надрезы или надрез (рис. 1, *в*). Скорость деформации при растяжении составляет 0,1 см/мин. Длина образца 4,0 см, ширина – 14,5 см; длина надреза 2,9 см. Этот метод широко применяют при изучении механики разрыва различных материалов – металлов, полимеров, композитных материалов. Целесообразность использования его для испытаний бумаги обосновывается в работе [28]. Некоторым неудобством при работе по второй и третьей схеме является нестандартная ширина образца, что требует изготовления специальных зажимов. В статье [12] показано, что испытания образцов с надрезом можно производить и при стандартной ширине образца (15 мм) в условиях проведения предварительных опытов с целью установить такую длину надреза, при которой будет наблюдаться плоско - деформированное состояние.

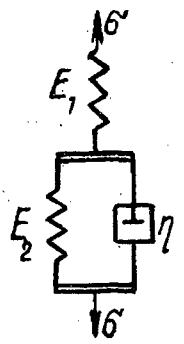


Рис. 2. Модель стандартного вязкоупругого тела (модель Масквелла – Томсона)

В последнее время возрос интерес к теории вязкоупругости материалов, в том числе к исследованию реологических свойств. Комбинируя свойства упругости и вязкости с помощью простейших моделей деформирования, можно построить большое количество различных гипотетических сред, поведение которых, по крайней мере качественно, соответствует поведению реальных тел, промежуточных между твердыми телами и жидкостями [2, 6, 11, 16, 17, 20, 25, 29–33]. Моделью вязкоупругого тела часто называют закон деформирования модели Максвелла–Томсона (рис. 2). Механическое поведение данной модели определяется соотношением

$$\frac{\eta E_1}{E_1+E_2}\dot{\varepsilon} + \frac{E_1E_2}{E_1+E_2}\varepsilon = \sigma + \frac{\eta}{E_1+E_2}\dot{\sigma}, \qquad (1)$$

которое можно записать в виде

$$\sigma + \tau\dot{\sigma} = E\varepsilon + \tau H\dot{\varepsilon}, \qquad (2)$$

где η – вязкость материала;

E_1 – мгновенный модуль упругости, $E_1 = H$;

E_2 – модуль упругости в зоне предразрушения образца;

ε – деформация;

σ – напряжение;

τ – продолжительность релаксации, $\tau = \eta / (E_1 + E_2)$;

E – длительный модуль упругости, $E = E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$.

С помощью модели (рис. 3) Стиберга и др. [21] предложено изображать феномен зависимости напряжение – деформация, Бартенева-Резникова–Догадкина [17] – процесс деформирования эластомеров. Уравнение деформирования данной модели имеет вид

$$\eta(E_1 + E_2)\,\dot{\varepsilon} + E_1 E_2\,\varepsilon = \eta\,\dot{\sigma} + E_2\,\sigma. \qquad (3)$$

Это уравнение идентично уравнению (2) с точностью до значений постоянных коэффициентов.

Авторы многих исследований стремятся прийти к более сложным законам деформирования, увеличивая число элементов в механических моделях. Так, в работе [2] предлагается реологическая модель бумаги (рис. 4), где E_0 – мгновенный модуль упругости; $E_\infty - \eta_0$ – элемент Кельвина, соответствующий замедленно упругой составляющей деформации бумаги; $E_i - \eta_i$ – элемент, учитывающий релаксацию напряжений в волокнах. Вторая ячейка модели представляет пластическую составляющую деформации.

Реологическая модель бумаги по Брехту представлена на рис. 5 [20]. Модель состоит из элементов Максвелла, Кельвина – Фойхта и

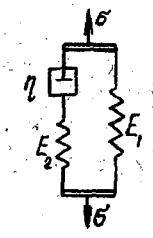


Рис. 3. Модель стандартного вязкоупругого тела

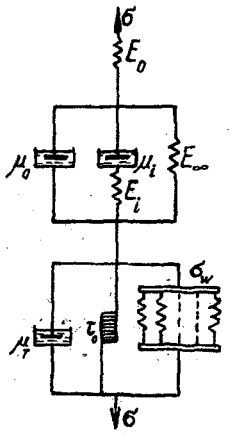


Рис. 4. Реологическая модель бумаги

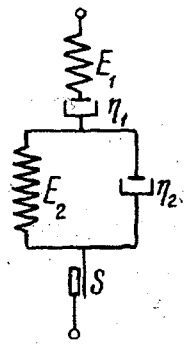


Рис. 5. Реологическая модель бумаги по Брехту

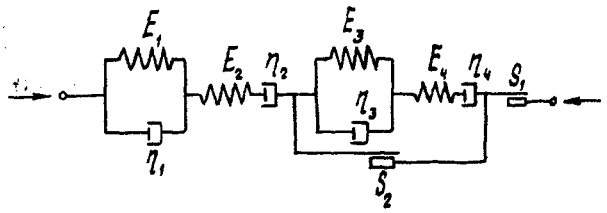


Рис. 6. Реологическая модель картона

элемента Сен-Венана S, где E_1 – мгновенный модуль упругости; $E_2 - \eta_2$ – элемент, соответствующий замедленно упругой деформации. Деформация элементов η_1 и S соответствует пластической деформации.

Реологическая модель картона, работающего на сжатие, представлена на рис. 6 [6]. В этой модели первый элемент Сен-Венана S_1 описывает пластическое поведение материала, связанное со смещением волокон относительно друг друга. Эту пластичность автор модели называет внешней, характеризующей пластическое поведение материала как единое целое. Второй элемент Сен-Венана S_2 характеризует вязкоупругое поведение материала.

Следует подчеркнуть, что, увеличивая число элементов в механических моделях, а также усложняя их сочетание, можно прийти к сложным законам деформирования, однако это не всегда приводит к качественным изменениям характера деформирования. Поэтому для практических целей бывает достаточно использовать закон деформирования типичного тела (2) . Возможность такого подхода для описания процесса деформирования целлюлозно-бумажных материалов показана в работе [11].

Б.П. Ерыхов предлагает [7] для исследования вязкоупругих свойств целлюлозно-бумажных материалов метод крутильных колебаний, считая, что «...о вязкости твердого тела как скалярной величине, характеризующей процессы диссипации энергии в твердом материале, можно говорить только при условии реализации деформации чистого сдвига, как это имеет место в случае крутильных колебаний». При работе с листовыми материалами типа бумаги сдвиговая вязкость может быть рассчитана по уравнению

$$\eta = G I L \nu \lambda_0 / (b\delta^3), \qquad (4)$$

где G – модуль сдвига;

I – момент инерции колеблющейся системы относительно вертикальной оси;

L – длина образца;

ν – частота свободных колебаний, совпадающая с резонансной частотой;

λ_0 – логарифмический декремент колебаний, приведенный к нулевой нагрузке;

b – ширина образца;
δ – толщина образца.

Сдвиговую вязкость твердого тела независимо от реологической модели можно рассчитать по уравнению

$$\eta = \frac{G\lambda}{2\pi^2\nu}, \quad (5)$$

где G – модуль сдвига;
λ – логарифмический декремент затухания, равный натуральному логарифму отношения двух следующих друг за другом амплитуд;
ν – циклическая частота крутильных колебаний, соответствующая первой гармонике.

В исследовательской практике нашел применение прибор «УРОМС» (установка для резанансного метода определения модуля сдвига целлюлозно-бумажных и пленочных материалов [8]).

Объектами механики разрушения являются материалы (тела), различающиеся структурой и зависимостью характера деформирования и разрушения от типа и направления действия нагрузки [10]. По характеру деформирования (реологическим свойствам) материалы подразделяются на три основные класса – линейно-упругие, упругопластичные, вязкоупругие [1].

Материал называют линейно-упругим, если при приложении механического нагружения в нем (вплоть до достижения критических условий) развиваются только мгновенные упругие деформации.

Материал называют упругопластичным, если при его нагружении наряду с мгновенными упругими развиваются также мгновенные пластические деформации. В зависимости от объема материала, вовлекаемого в пластическое деформирование, различают два типа упругопластичных материалов – псевдоупругие и пластичные. К псевдоупругим относятся те материалы, при нагружении которых в основном объеме развиваются мгновенные упругие деформации, а мгновенные пластические деформации локализуются только вблизи вершин имеющихся дефектов (трещин), причем протяженность зоны этих деформаций мала по сравнению с длиной трещин. Если же при приложении механического нагружения мгновенные пластические деформации развиваются по всему (или почти по всему) объему, то такой материал считают пластичным. К пластичным материалам относятся также материалы, при деформировании которых в вершинах имеющихся дефектов развиваются интенсивные пластические деформации и протяженность зоны этих деформаций превышает 20 % от исходной длины трещины. Упругопластичные материалы, в которых пластические деформации носят характер вязкого течения (модель Эйринга), называют упруговязкопластичными, или вязкопластичными.

Если при нагружении в материале наряду с мгновенными упругими деформациями развиваются неупругие деформациии, величины которых зависят от длительности или скорости приложения нагрузки,

то такие материалы называют вязкоупругими. В зависимости от того, является ли связь между напряжением и скоростью деформирования линейной или нелинейной, различают линейно- и нелинейно-вязкоупругие материалы.

Вязкоупругий материал считают идеальным нелинейно-упругим, если при приложении механической нагрузки в нем развиваются только обратимые деформации – мгновенные упругие и зависящие от времени вязкоупругие (эластические). Причем если деформирование такого материала происходит под действием постоянного напряжения, то обратимая вязкоупругая составляющая деформации стремится со временем к некоторому предельному (равновесному) значению (модель Фойхта). В идеальном линейно-вязкоупругом материале под действием приложенного напряжения наряду с обратимыми (мгновенной упругой и зависящей от времени эластической) развиваются также необратимые деформации идеального (ньютоновского) течения, которые при приложении постоянной нагрузки неограниченно возрастают со временем (модель Максвелла). В нелинейно-вязкоупругом материале деформации течения являются неньютоновскими. Наиболее сложным представляется поведение материала, в котором до или после предела текучести или во всем диапазоне нагрузок развиваются вязкоупругие деформации, зависящие от длительности или скорости нагружения.

По характеру разрушения материалы в механике трещин обычно делят на хрупкие и нехрупкие (вязкие). При отнесении материала к той или иной группе учитывают, каким образом происходит разрыв элемента материала при прохождении через него трещины. В общем случае каждый элемент материала может находиться в одном из следующих состояний: сплошное, разорванное или промежуточное между ними.

Материал называют идеально хрупким, если при достижении критических условий его элементы, прилегающие к поверхностям (берегам) трещины, сразу переходят из сплошного состояния в разорванное. В этом смысле идеально хрупким может быть материал с любыми деформационными (реологическими) свойствами – линейно-упругий, упругопластичный, вязкоупругий и т. д.

Материал называют нехрупким, если при его нагружении разрушение элементов, прилегающих к берегам трещины, происходит в два этапа. На первом этапе (при нагрузках ниже критических) элементы материала переходят из сплошного в некоторое промежуточное состояние, характеризующееся локальным нарушением сплошности, например вследствие накопления повреждений при пластическом деформировании металлов и сплавов, крейзообразования в полимерах, множественного растрескивания матрицы и отслаивания ее от наполнителя в волокнистых композиционных материалах и т. д. На втором этапе (при достижении критических условий) элементы материала переходят из промежуточного в полностью разрушенное состояние. С этой точки зрения нехрупкими (вязкими) также могут быть материалы с любыми реологическими свойствами.

По фазовой структуре материалы в механике трещин делят на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные материалы характеризуются однородностью состава и идентичностью свойств по всему объему, гетерогенные – состоят из двух или более фаз, каждая из которых представляет собой гомогенную часть системы, отделенную от других частей четко выраженной границей раздела и отличающуюся от них составом и свойствами. По своим реологическим свойствам как гомогенные, так и гетерогенные материалы могут быть линейно-упругими, упругопластичными или вязкоупругими, по характеру разрушения – хрупкими или вязкими.

Наконец, в механике трещин различают изотропные и анизотропные материалы в зависимости от того, являются или нет свойства материала одинаковыми при нагружении в различных направлениях. В свою очередь, изотропные и анизотропные материалы по фазовой структуре могут быть гомо- и гетерогенными, по реологическим свойствам – линейно-упругими, упругопластичными или вязкоупругими, по характеру разрушения – хрупкими или вязкими.

Анализ условий начала распространения трещин в материалах различной природы, фазовой структуры и деформационных свойств проводят с учетом распределения напряжений и смещений у вершины трещины. При этом для координат и компонент напряжений у вершины трещины используют, как правило, образования, приведенные на рис. 7. Взаимные смещения поверхностей трещины в окрестности ее фронта, происходящие в направлении осей x, y и z, принято обозначать u, v и w соответственно.

Известно, что, используя методы механики разрушения, можно производить количественные расчеты прочности материалов, имеющих трещины [15]. При этом рассматривают хрупкое разрушение, определяемое как «...вид разрушения, при котором нестабильный рост трещин происходит при напряжениях, меньших предела текучести». Раскрытие трещины в твердом теле может быть осуществлено тремя различными путями (рис. 8) [4]. При нормальных напряжениях возникает трещина типа «отрыв» (тип *I*), перемещение ее берегов происходит перпендикулярно плоскости трещины. При плоском сдвиге образуется трещина типа «сдвиг» (тип *II*), перемещение ее берегов происходит в плоскости трещины и перпендикулярно ее фронтальной линии. Трещина типа «срез или раздир» (тип *III*) образуется при антиплоском сдвиге, перемещение ее берегов совпадает с плоскостью трещины и паралельно ее направляющей кромке.

Испытания лабораторных и производственных образцов бумаги, картона и целлюлозной папки, как правило, обнаруживают достаточно большой разброс значений прочностных показателей [14]. Рассмотрение механизма этого явления позволит сделать важные, с точки зрения стандартизации физико-механических показателей целлюлозных волокнистых материалов и анализа экспериментальных данных, выводы.

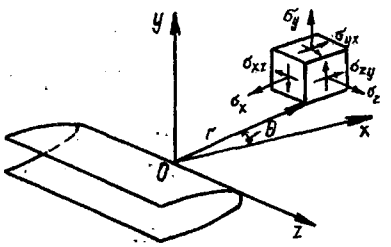


Рис. 7. Система координат и компонента напряжений у вершины трещины

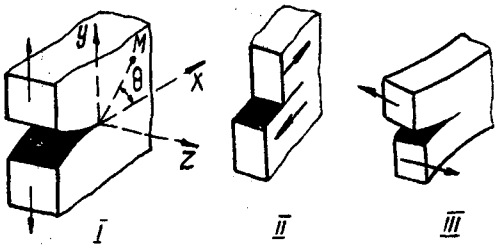


Рис. 8. Типы разрушения при различных видах напряженного состояния: *I* – нормальный отрыв при растяжении; *II* – скол при продольном сдвиге; *III* – раздир при поперечном сдвиге

Большой разброс результатов при испытаниях на растяжение характерен для хрупкого разрушения. В этом случае для оценки прочностных показателей материала используют положения статистической теории прочности. Мы исследовали, в какой мере материал типа бумаги, картона или целлюлозной папки при статических испытаниях на растяжение (т.е. при скорости приложения нагрузки порядка 50 мм/с) ведет себя как хрупкое тело. Теоретическое обоснование для такого предположения имеется. В основополагающей работе [1] отмечается, что хрупкий разрыв при определенной скорости приложения нагрузки можно наблюдать и на пластических телах. Исследования, нашедшие обобщение в работах [5, 9], показали, что СТП применима к полимерным материалам, которые должны отвечать следующим требованиям [8, 25]: должны обнаруживать характерные типы разрушения (рис. 9); быть жесткими, т.е. модуль упругости E_1 должен превышать минимальное значение (10^3 МПа), и иметь определенный характер кривой напряжение–деформация; разрушающее напряжение должно быть связано с модулем упругости соотношением

$$\sigma_p = (0{,}010 \ldots 0{,}001)\, E_1. \qquad (6)$$

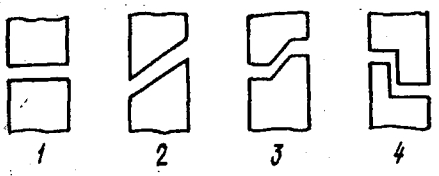


Рис. 9. Элементарные типы разрушения хрупкого материала при испытании на растяжение: *1*– отрыв в плоскости максимальных растягивающих напряжений; *2* – скалывание в плоскости максимальных сдвиговых напряжений; *3* – отрыв и скалывание под углом; *4* – отрыв и скалывание в направлении растяжения

При испытании различных образцов были обнаружены все необходимые в данном случае типы разрушения (см. таблицу). На содержание различных типов разрушения основное влияние оказывают природа волокна, степень помола и, в меньшей степени, масса 1 м^2. Отметим, что величина разрушающего напряжения, рассчитанная с учетом типа разрушения, практически на 5...12 % ниже разрущающего напряжения, рассчитанного по существующей методике.

Таким образом, эксперимент показал, что при статическом испытании с приложением одноосной растягивающей нагрузки к материалам типа бумаги, картона, целлюлозной папки применима статистическая теория прочности.

Известно, что целлюлозно-бумажные материалы состоят из разнопрочных волокон, объединенных поперечными межволоконными силами связи. Условно опасный дефект, вызывающий начало разрушения, можно представить в двух формах. При большой величине поперечных связей дефектом структуры может быть отдельное волокно, имеющее наименьшую прочность. Весьма сложная реальная структура целлюлозно-бумажных материалов не позволяет моделировать данный дефект. В случае, когда прочность волокна выше межволоконных сил связи, эффект концентрации напряжений при разрыве отдельного волокна выражен слабо и накопление повреждений идет за счет роста трещин, инициатором которых может явиться капилляр или пора с максимальным диаметром.

Таким образом, неоднородность реальных материалов обусловливается двумя факторами: а) субмикро- и микротрещинами; б) структурными микро- и макронеоднородностями [7]. Действуя на

Целлюлоза	Масса, г/м^2	Степень помола, °ШР	Тип разрушения, %		
			1	*2*	*3 + 4*
Сульфатная:					
небеленая	50	25	30	40	30
	75	15	28	54	18
	75	35	38	38	24
	75	60	46	28	26
	100	25	30	40	30
	200	25	40	40	20
беленая лиственная	75	20	10	90	-
	75	30	80	20	-
	75	60	90	-	10
Сульфитная беленая	75	20	40	40	20
	75	30	60	30	10
	75	60	90	-	10

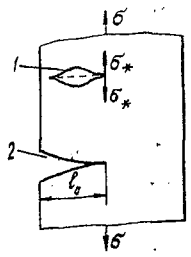


Рис. 10. Поперечный разрез внутренней (*1*) и краевой (*2*) микротрещин в хрупком материале (l_0 – начальная длина микротрещин)

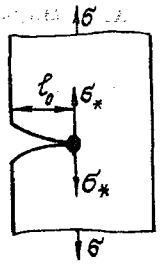


Рис. 11. Поперечный разрез краевой микротрещины в квазихрупком материале (в вершине показана область пластической или вынужденной высокоэластичной деформации)

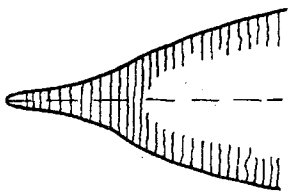


Рис. 12. Трещина «серебра» (крейз)

неоднородный материал, макрооднородное поле напряжений становится микронеоднородным и вызывает перенапряжения в слабых местах структуры и концентрацию напряжений в окрестностях любого дефекта. Поэтому микротрещины являются очагами разрушения. Известно, что в полимерных материалах можно выделить три типа микротрещин: хрупкая (рис. 10), квазихрупкая (рис. 11) и трещина «серебра» или крейз (рис. 12). Можно предположить, что и в структуре целлюлозно-бумажных материалов эти виды трещин также имеют место.

Уточненная модель трещины в хрупком материале представляет собой не эллипс, а узкий разрез, принимающий под нагрузкой форму трещины, с плавно сходящимися краями (см. рис. 10, позиция *1*) [4]. Из трех типов разрушения, как правило, анализируется тип *I* (см. рис. 8), который считается важнейшим для полимерных материалов, в следующих случаях: во-первых, при плоском деформированном состоянии, т. е. когда в направлении оси z перемещение равно нулю, но не равно нулю нормальное напряжение $\sigma_z = \mu(\sigma_x + \sigma_y)$; во-вторых, при наиболее важном для практики плоском напряженном состоянии, для которого в направлении оси z перемещение не равно нулю, но $\sigma_Z = 0$ [19]. Согласно математической теории трещин, имеем

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi\rho}}\cos\frac{\theta}{2}\left(1+\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\right), \qquad (7)$$

где K_I – коэффициент интенсивности напряжений;

r – радиус-вектор к точке M (рис. 8);

θ – угол между осью x и r (трещина расположена перпендикулярно оси y).

На оси x, когда $\theta = 0$ и $r = x$, σ_y максимально и определяется по формуле

$$\sigma_y = K_I / \sqrt{2\pi x}. \quad (8)$$

Напряжение σ_x значительно меньше σ_y, оно не вызывает разрыва целлюлозных волокон, ориентированных по оси y. Напряжение сдвига τ_{xy} по оси x равно нулю.

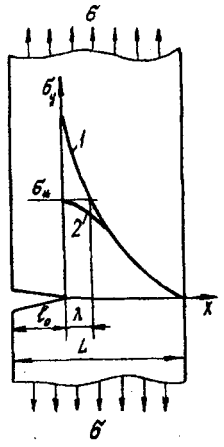


Рис. 13. Краевая трещина при растяжении пластинки в хрупком состоянии: *1* – вблизи трещины в соответствии с математической теорией трещины; *2* – с учетом молекулярных сил сцепления

Согласно уравнению (8), при $x = 0$, т. е. в вершине микротрещины, $\sigma_y = 0$ (рис. 13). Следовательно, трещина при любой нагрузке будет разрушать образец. Однако практика показывает, что трещина начинает расти только при σ_y, превышающем некоторое пороговое значение. При учете молекулярных сил сцепления у вершины трещины, направленных противоположно растяжению, фактическая зависимость $\sigma = f(x)$, представленная кривой *2*, отклоняется от теоретической (кривая *1*) и в вершине трещины ($x = 0$) напряжение становится равным σ_*.

Коэффициент интенсивности напряжений K_I (для типов разрыва *II* и *III* – K_{II} и K_{III}) пропорционален σ, равному σ_y ($y \to \infty$). Для одноосного нагружения тонкой бесконечной пластинки с внутренней трещиной, расположенной нормально растяжению, имеем

$$K_I = (\pi/2)^{1/2} \sigma \sqrt{l_0}. \quad (9)$$

При квазихрупком состоянии материала в вершине трещины возникает зона пластической деформации (см. рис. 11). Пластическая деформация в вершине трещины ограничивает рост концентрации напряжений. Размер зоны пластичности можно оценить, если определить расстояние от вершины трещины λ_*, на котором упругое напряжение σ_y становится равным пределу текучести $\sigma_т$. Подставляя $\sigma_т = \sigma_y$ в уравнение (8), получаем

$$\sigma_т = K_I / \sqrt{2\pi\lambda_*}; \quad \lambda_* = \frac{K_I^2}{2\pi\sigma_т^2} = \frac{c^2 l_0}{2\pi}\left(\frac{\sigma}{\sigma_т}\right)^2, \quad (10)$$

где c – постоянная, зависящая от вида напряженного состояния при растяжении.

Напряжения и деформации внутри зоны «пластичности» определяются коэффициентом интенсивности напряжений

$$K_{Ic} = c\,\sigma_р \sqrt{l_0}, \quad (11)$$

где $\sigma_р$ – разрушающее напряжение.

K_{Ic} и σ_p – величины, зависящие от скорости и (или) продолжительности нагружения. Силовой критерий разрушения для плоского напряженного состояния обозначают K_c, а для растяжения при плоской деформации – K_{Ic}. Если α_* – удельная энергия разрушения, приходящаяся на единицу поверхности разрушения, то для плоского напряженного состояния

$$\alpha_* = K_c^2 / 2E, \tag{12}$$

а для плоской деформации

$$\alpha_* = K_{Ic}^2 \left(1 - \mu^2\right) / 2E. \tag{13}$$

Необходимо подчеркнуть, что временные зависимости прочности вязкоупругих тел в механике разрушения получаются при учете временных эффектов неупругой деформации, протекающей особенно сильно в местах перенапряжений.

Существует энергетический метод расчета концентраций напряжений вблизи надреза, учитывающий пластическую деформацию твердых тел и использующий линейное приближение механики разрушения. Энергия деформации, отнесенная к единице объема, около вершины надреза

$$W_* = E\,\varepsilon_*^2/2 = \sigma_*^2 / 2E, \tag{14}$$

упругая энергия на единицу объема образца

$$W = E\,\varepsilon^2/2 = \sigma^2/2E. \tag{15}$$

Следовательно, коэффициент концентрации напряжения

$$\beta = \sigma_* / \sigma = \left(W_* / W\right)^{1/2}. \tag{16}$$

Величина W_* для целлюлозно-бумажных материалов может быть рассчитана с учетом разрушающего напряжения σ_p (предела прочности):

$$\beta \approx \sigma_p / \sigma. \tag{17}$$

В общем случае при росте трещины один ее тип может переходить в другой (крейз – в трещину разрушения, вязкоупругая трещина – в хрупкую и т. д.).

Трещины «серебра» (крейзы) не являются трещинами в обычном понимании этого слова, так как они заполнены видоизмененным полимерным веществом (см. рис. 12) [22]. Вследствие микронеоднородного строения полимеров перед трещиной в области повышенной деформации происходит расслаивание полимера на микротяжи, между которыми образуются микротрещины, т. е. происходит увеличение объема и уменьшение плотности полимера. Образующиеся трещины имеют следующие особенности: во-первых, размеры крейз не изменяются при раз-

грузке растрескавшегося образца; во-вторых, если крейзы заполняют весь объем образца, модуль упругости и прочность образца изменяются мало, так как створки трещины прочно скреплены микротяжами ориентированного, и поэтому упрочненного, материала.

В теории прочности композитов, армированных дискретными волокнами, используется модель структуры Розена, который ввел понятие волокна с неэффективной длиной [24]. При приложении определенной растягивающей нагрузки такое волокно выдергивается из структуры без изменения длины, т. е. без разрушения. Если неэффективная длина превышает критическое значение $l_к$, то в зоне разрушения материала такое волокно не выдергивается, а разрушается. Расчет критической длины волокна осуществляют по уравнению

$$\frac{l^*}{d_f} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\frac{E_f}{8G_m}\left(\frac{r_b}{r_f}\right)\right]^{1/2} \operatorname{arch}\left[\frac{1+(1+\varphi)}{2(1-\varphi)}\right], \qquad (18)$$

где l^* – неэффективная длина волокна;

d_f – диаметр волокна;

E_f – модуль упругости волокна;

G_m – модуль сдвига матрицы;

r_b – радиус матрицы, в котором находится волокно;

r_f – радиус волокна;

φ – коэффициент, используемый в условии $\sigma_f = \varphi\sigma_{f\max}$ (σ_f, $\sigma_{f\max}$ – напряжение в поперечном сечении волокна и его максимальное значение).

В работе [17] предлагается методика расчета величины критической длины волокна в структуре целлюлозно-бумажных материалов. Для расчета используется уравнение

$$\frac{l_к}{d_в} = \frac{\sigma_{p0}\left(1{,}54/\rho_1\right)}{2F_{св}\left(1{,}54/\rho_2\right)}, \qquad (19)$$

где $l_к$ – критическая длина волокна;

$d_в$ – ширина волокна;

σ_{p_0} – разрушающее напряжение при испытании на растяжение при нулевом расстоянии между зажимами разрывной машины;

$F_{св}$ – адгезионная способность волокна (по методу Иванова);

ρ_1 и ρ_2 – плотность материала.

Можно предположить, что при растяжении образца целлюлозно-бумажного материала при напряжении выше предела упругости образуется первоначальная крейзоподобная трещина, поверхность которой (в большей степени у краев) соединена с еще не разрушенными волокнами, которые не могут быть выдернуты из структуры.

Таким образом, трещина «серебра» – это клиновидная область расслоившегося и деформированного полимера, подвергшегося вытяжке и упрочнению.

Один из методов измерения вязкости тела, содержащего трещину, вне линейно-упругой области основан на определении энергетического параметра, выражающего изменение потенциальной энергии *da* по аналогии с величиной освобождающейся энергии деформации в условиях линейной упругости, т. е. в основе метода лежит *J*-интеграл:

$$J = \int_{\Gamma} (W dy - T \frac{du}{dx} ds), \tag{20}$$

где Γ – замкнутый контур, который нужно обойти против часовой стрелки и который ограничивает в напряженном твердом теле некоторую область (рис. 14);

W – энергия деформации единицы объема материала,

$$W = W(x,y) = W(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}; \tag{21}$$

T – вектор напряжений, перпендикулярный контуру Γ и направленный во внешнюю сторону, $T_i = \sigma_{ij} n_i$;

u – перемещение в направлении x;

ds – элемент контура.

Было показано, что если Γ – замкнутый контур, то $J = 0$.

Этот интеграл был применен к задачам о трещине [32]. Рассмотрен замкнутый контур *ABCDEFA* вокруг вершины трещины (рис. 15, *а*). Интеграл по этому контуру равен нулю. Поскольку на частях берегов трещины *CD* и *AF* значения $T = 0$ и $dy = 0$, их вклад в интеграл равен 0. Поэтому интеграл по контуру *ABC* должен быть равен (с обратным знаком) интегралу по контуру *DEF*. Следовательно, независимо от того, берется ли *J*-интеграл по контуру *ABC* или *FED*, он не зависит от пути интегрирования, т. е. $J_{\Gamma_1} = J_{\Gamma_2}$ (рис. 15, *б*). Необходимо подчеркнуть, что этот интеграл берется не по замкнутому контуру:

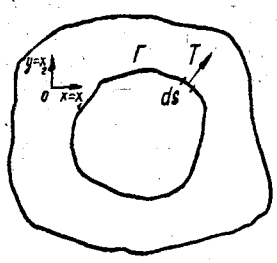


Рис. 14. Иллюстрация к определению *J*-интеграла

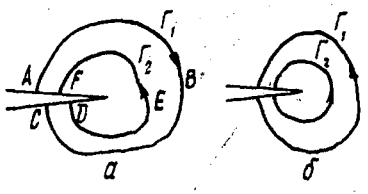


Рис. 15. Контуры обхода вершины трещины

пределы интегрирования лежат на краях трещины. Райс показал, что в случае хрупкой трещины

$$J = r\int_{-\pi}^{\pi}\left[\, W(r,\theta)\cos\theta - T(r,\theta)\frac{\partial u}{\partial x}(r,\theta)\,\right]d\theta\,. \qquad (22)$$

Вычисление приводит к соотношению

$$J = G, \qquad (23)$$

где G – интенсивность выделения упругой энергии.

Очевидно, что при упругом деформировании J–интеграл эквивалентен интенсивности выделения энергии:

$$J = -dV/da. \qquad (24)$$

Здесь V – потенциальная энергия.

Таким образом, J – обобщенная функция выделения энергии за счет распространения трещины. Эта функция применима и в случае квазихрупкого состояния, т. е. когда вблизи вершины трещины имеются пластические деформации. Существует критическое значение J_{Ic}, при котором может начаться рост трещин. Считается, что

$$J_{Ic} = G_{Ic}. \qquad (25)$$

Из уравнения (25) следует, что процесс роста трещин, связанный с пластическими деформациями, можно определить по J_{Ic}, зная значение G_{Ic}, которое определяется для случая, когда пластическими деформациями можно пренебречь, и наоборот.

Согласно уравнению (24), J-интеграл можно найти, получив экспериментальные кривые зависимости усилие–удлинение ($P - \Delta l$) или, как принято в механике разрушения, нагрузка–перемещение ($P - v$). Для этого испытывают образцы, в которых создают трещины величиной a и $a+da$ (a – длина) (рис. 16). Площадь между двумя кривыми равна изменению энергии $(\partial U/\partial a)da$, т. е. эта площадь равна J. Полученные значения J можно использовать при построении графика зависимости J от a или v (рис. 17). При определенной небольшой длине трещины в случае линейной упругости зависимость J-интеграла от

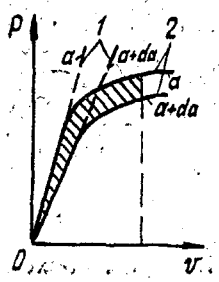


Рис. 16. Зависимость $P - v$ (Графики (*2*) имеют начальные линейные участки (*1*) для образцов с трещинами различной длины a и $a + da$.)

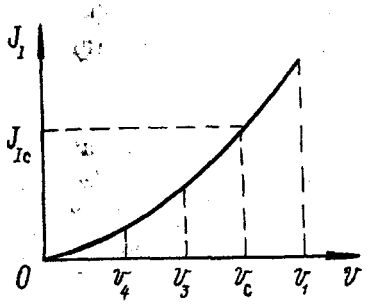


Рис. 17. Изменение J-интеграла в зависимости от величины перемещения v

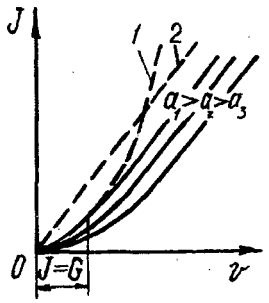


Рис. 18. Экспериментальное определение J-интеграла при наличии упругих (*1*) и пластических (*2*) деформаций

смещения выражается уравнением параболы. В результате возникновения пластической зоны у вершины трещины эта зависимость приобретает линейный характер (рис. 18). Таким образом, в реальных образцах происходит переход от линейной упругости при низких нагрузках к пластичности при нагрузках, вызывающих нелинейное изменение зависимости. По точке перегиба на кривой $J - v$ можно установить момент этого перехода. При использовании J-интеграла требования к размерам образца и его толщине не такие строгие, как в случае применения тестов на определение G_{Ic} или K_{Ic}. Это позволяет найти J_{Ic} из результатов испытаний образца малых размеров.

Для оценки процесса раскрытия трещины в структуре бумаги Irwin, Seth и Page предложили в работах, опубликованных в 1960–1979 гг., воспользоваться положениями линейной упругой механики разрушения. Rice, Steadman и Fellers позже сделали вывод, что для практического применения линейной упругой механики разрушения размер образцов должен быть очень большим. Авторы работы [22] пришли к заключению, что, во-первых, интенсивный рост трещины в структуре бумаги начинается при нагрузке, составляющей 71...79 % от разрушающей; во-вторых, величина зоны воздействия составляет 35...50 % от длины трещины в зависимости от направления испытания (при испытании в направлении, поперечном машинному, размер зоны воздействия увеличивается); в-третьих, на краю трещины имеет место пластическая деформация, обусловленная разрушением межволоконных сил связи и наименее прочных волокон внутри зоны воздействия. Сделан вывод, что для оценки вязкоупругости материала, содержащего трещину вне линейно-упругой области, предпочтительно использовать энергетический парамер – J-интеграл.

В работе [29] утверждается, что нормальный отрыв при растяжении (тип *I*, см. рис. 8) наблюдается в большинстве случаев при переработке и использовании различных видов бумаги и картона; скол при

продольном сдвиге (тип *II*) – как сдвиговое продавливание внутри рулона бумаги; раздир при поперечном сдвиге (тип *III*) – при нагрузках, типичных для процесса разрезания.

Для оценки вязкости бумаги при разрушении с образованием трещины типа *I* фирма «Lorenzen and Wettre» [30] предлагает прибор (по каталогу тип SE 063) в исследовательской версии. Образец должен иметь длину между зажимами 100 мм и ширину 50 мм. В центре его делают разрез лезвием бритвы, закрепленной в небольшом пробойнике. Скорость приложения нагрузки при испытаниях составляет 1,67 мм/с. Расчеты выполняются с помощью компьютера.

Метод определения вязкости при разрушении специалисты фирмы считают суперметодом прогнозирования образования трещин в бумаге и картоне. Этот метод имеет потенциальные возможности для характеристики механической деградации бумаги в результате старения, прохождения в печатных машинах, в различных ситуациях переработки, когда имеют место напряжения в плоскости листа.

Таким образом, экспериментальное значение *J*-интеграла можно найти из кривых зависимости $P - \Delta l$, полученных при испытании образцов бумаги с трещинами размерами a и $a + da$. Разность значений энергий разрушения образцов с трещинами различной длины обозначим U. Определяемая величина вязкости разрушения рассчитывается по уравнению

$$J_I = \frac{U}{(a + da) - a}, \tag{26}$$

т. е. эта энергия необходима для распространения трещины на расстояние da. Проведя серию опытов на образцах, имеющих трещины различной длины (соответственно различной Δl), строят кривую зависимости $J_i - \upsilon$ ($\upsilon = \Delta l$) и определяют критическое смещение. Критерий трещиностойкости описывается уравнением

$$J = J_{Ic}. \tag{27}$$

Для бумаги имеем $J_{Ic}^{b} = J_{Ic}\delta$, где δ – толщина бумаги. Индекс трещиностойкости бумаги при разрушении рассчитывают как

$$J_{Ic}^{W} = J_{Ic}\,\delta / W,$$

где W – масса образца.

Структура бумаги, как и любого другого материала, содержит дефекты, которые являются причиной снижения величины разрушающего напряжения. В первом приближении к дефектам можно отнести трещины кромки полотна, складки кромки полотна, костру и узелки волокон в структуре, которые вызывают возникновение трещиноподобных дефектов при натяжении полотна бумаги в процессах прессования, сушки и каландрирования.

Использование метода определения *J*-интеграла дает возможность получить информацию, во-первых, при известном типе нагрузки о размерах трещины, которая вызовет разрушение; во-вторых, о величине критической нагрузки (если известен размер дефектов), что позволяет принять меры, увеличивающие сопротивление дефектам (уменьшение их размеров, введение в композицию бумаги волокон с большей длиной, изменение свойств волокон в смеси, например с помощью оптимизации процесса размола), а также для модернизации бумагоделательных машин с целью снизить флаттер бумажного полотна. В случае, когда материал обладает излишней трещиностойкостью, возможно использование в композиции менее дорогостоящего волокна (например макулатуры) или снижение массы 1 м².

Авторы работы [33], отмечают, что трещиностойкость, т. е. сопротивление материала развитию трещины, которое измеряется как работа, отнесенная к единице площади поверхности, образующейся в процессе распространения трещины, является таким же фундаментальным свойством материала, как и модуль упругости.

На кафедре технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета проведены исследования, позволившие совместить разрывную машину типа ZM с ПВЭМ, и разработано программное обеспечение [13] для определения величины *J*-интеграла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Александров А.П., Журков С.Н. Явление хрупкого разрушения. - Л.; М.: ГТТИ, 1933. - 35 с. [2]. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. - М.: Химия, 1991. - 336 с. [3]. Бабурин С.В., Киприянов А.И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 192 с. [4]. Бартенев Г.М. Прочность и механика разрушения полимеров. - М.: Химия, 1984. - 280 с. [5]. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрыва полимеров // Успехи химии. - 1955. - Т. XXIУ, вып. 7. - С. 815 - 841. [6]. Броек Д. Основы механики разрушения. - М.: Высш. шк., 1980. - 368 с. [7]. Бумажная промышленность. - 1991. - № 3. - С. 1 - 32. [8]. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. - М.: Химия, 1976. - 414 с. [9]. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. - М.: Химия, 1978. - 327 с. [10]. Данилевский В.А. Картонная и бумажная тара. - М.: Лесн. пром-сть, 1979. - 216 с. [11]. Ерыхов Б.П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов - М.: Лесн. пром-сть, 1987. - 228 с. [12]. Ерыхов Б.П. и др. Установка для резонансного метода определения модуля сдвига целлюлозно-бумажных и пленочных материалов (УРОМС) - ЦНИИБ, 1982. - 13 с. [13]. Казаков Я.В., Комаров В.И. Математическая обработка кривых зависимости напряжение-деформация, полученных при испытании целлюлозно-бумажных материалов на растяжение // Лесн. журн. - 1995. - № 1. - С. 109 - 114. // (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Лабораторная оценка физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы // Лесн. журн. - 1985. - № 6. - С. 85 - 90. - (Изв. высш. учебн. заведений). [15]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Определение времени релаксации напряжения целлюлозно-

бумажных материалов из статических кривых σ–ε при деформировании и нагружении с постоянной скоростью // Лесн. журн. - 1993. - № 5 - 6. - С. 130 - 133. - (Изв. высш. учеб. заведений). [16]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Расчет коэффициента Пуассона при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - № 5 - 6. - С. 133 - 136. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Комаров В.И. «Критическая» длина волокна – фактор, определяющий деформативность и прочность целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - № 4. - С.79-83. - (Изв. высш. учеб. заведений). [18]. Комаров В.И. Применение статистической теории прочности при испытании целлюлозных материалов // Бум. пром-сть. - 1987. - № 3. - С. 13 - 14. [19]. Нейбер Г. Концентрация напряжений. - М.: Гостехиздат, 1947. - 204 с. [20]. Нотт Дж. Основы механики разрушения. - М.: Металлургия, 1978. - 256 с. [21]. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. - М.: Стройиздат, 1968. - 418 с. [22]. Степанов Р.Д., Шленский О.Ф. Введение в механику полимеров. - Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1975. - 231 с. [23]. Фляте Д.М. Бумага // Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1972. - Т. 1. - С.292 - 296. [24]. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композитных материалов. - М.: Мир, 1982. - 232 с. [25]. Энциклопедия полимеров. Том 2. - М.: Советская энциклопедия, 1974. - 1032 с. [26]. Brecht W., Göttsching L., Baumgarten H. Beiträge zur Rheologie des Papiers // Das Papier. - 1971. - N 10. - S.569 - 582. [27]. Casey I.P. Pulp and paper // Chemistry and chemical technology. Vol. III. - Awiley-Interscience Publication, New York, 1989 - 1990. - P. 1447 -1943. [28]. Choi D., Thorpe J.L. Progressive deformation at the crack tip in paper during Mode I fracture. Part I - bond paper // Tappi Journal. - 1992. - N 10. - P.127 - 134. [29]. Fellers C. Fracture toughness a new paper property // Paper Testing and Prosses Optimization. Catalog. - Lorentzen and Wettre, 1994. - P. 92 - 98. [30]. Paper Testing and Process Optimization. Catalog. - Lorentzen and Wettre, 1994. - 200 p. [31]. Poppel E. Rheologie und Elektrokinetische Vorgänge in der Papiertechnologie. - Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1977. - 295 s. [32]. Rice J.D. A path independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks // J. Appl. Mech. - 1968. - P. 379 - 386. [33]. Seth R.S., Measurement of in-plane facture toughness of paper // Tappi Journal. - 1995. - N 10. - P. 177 - 183. [34]. Seth R.S., Page D.H. Frakture resistance: a failure criterion for paper // Tappi. - 1975. - 58, N 9. - P. 112 - 117. [35]. Skowronski J., Robertson A.A. A Phenomenological stady of the tensile deformation properties of paper // International Paper Physic Conference; 1983 / Tappi Proceeding. - P. 95 - 103. [36]. Skowronski J., Schwarcsztajn E. Bandania lepko-sprezysto-plastycznych wlasciwosci papieri. Czesc II Ystota sprezystosci i lepkosprezystosci papieru // Przeglad papurniczy. - 1980. - N 9. - P. 321 - 326. [37]. Skowronski J., Schwarcsztajn E. Nowy sposob interpretowania sprężystosci papieru na podstawie jego charakterystyki wytrzy malosuowe // Przeglad papierniczy. - 1975. - N 2. - S. 45 - 49. [38]. Store S. Opis zachowania sie papierov za pemoca modeli reologicznych // Przeglad Papierniczy. - 1984. - N 11. - P. 382 - 384. [39]. Vidova M., Novak E. Reologicke studium papiera, 2. Reologia papierov s pridavkom nevazobhych vlákun // Papir a cellulosa. - 1975. - N 7 - 8. - P.35 - 39. [40]. Waterhouse I.F. The mechanical properties of paper // Pulp and Paper Manufacture. -Tappi, Atlanta, GA, USA. 30348. - Vol. 9. - P. 5113.

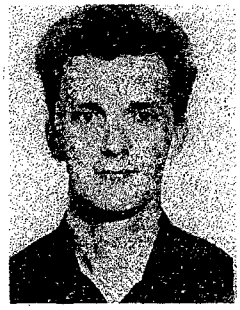
Поступила 17 июня 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 676.017

В.И. КОМАРОВ, И.Б. ФИЛИППОВ

Архангельский государственный технический университет



Филиппов Илья Борисович родился в 1969 г., окончил в 1992 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 10 научных работ в области деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.

СМЕСИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА БУМАЖНОЙ МАССЫ

Рассмотрены вопросы формирования свойств бумажной массы при смешивании полуфабрикатов, отличающихся по свойствам и способу выработки; показаны основные закономерности изменения свойств смесей при смешивании целлюлозных волокнистых полуфабрикатов, механических масс и целлюлоз между собой; предложено использовать для трактовки механического поведения волокнистых полуфабрикатов основы теории прочности полимерных и композитных материалов.

The questions on forming the properties of paper pulp when mixing half-finished products different in properties and production methods have been considered. The main regularities in changing the properties of mixtures when mixing cellulose fibrous half-finished products are presented. The use of fundamentals of the strength theory of polymer and composite materials has been suggested for interpreting the mechanical behaviour of fibrous half-finished products.

Уникальность структуры бумаги позволяет в первом приближении использовать для трактовки экспериментальных данных основные положения механики разрушения как полимерных, так и композиционных материалов [1, 4, 8–10, 14–16]. Структура бумаги, которая является сложной неоднородной системой (полидисперсность размеров и поли-

вариантность свойств элементов структуры, неоднородность их пространственной ориентации, неравномерность плотности в объеме, неравномерность величины и формы связей между элементами структуры), предопределяет наличие целого комплекса различных факторов, обусловливающих механическое поведение бумаги. К таким факторам можно отнести соотношение и свойства исходных полуфабрикатов, образующих структуру бумаги [7, 11, 12].

В исследуемой технологической схеме производства бумаги используется пять видов беленых волокнистых полуфабрикатов, обладающих различными свойствами (сульфатные хвойная и лиственная целлюлозы, хвойная и лиственная ХТММ, ТММ). Таким образом, представилась возможность изучить влияние состава смеси волокнистых полуфабрикатов на свойства бумажной массы.

Правило смесей для полимерных и композиционных материалов в большинстве случаев отражается линейным аддитивным законом. Устанавливаются, например, следующие приближенные зависимости при определении модуля упругости и напряжения для волокнистых композитов:

$$E_1 = \alpha E_A V_A + E_M V_M; \quad (1)$$

$$\sigma_p = \beta \sigma_A V_A + \sigma_M V_M, \quad (2)$$

где E_1 и σ_p – начальный модуль упругости и разрушающее напряжение для композита;

α и β – коэффициенты, зависящие от расположения волокна (при случайном расположении волокон они примерно равны 0,375);

E_A и E_M – начальный модуль упругости волокна и матрицы;

V_A и V_M – объемное содержание фаз;

σ_A – разрушающее напряжение для волокна;

σ_M – напряжение в матрице, соответствующее разрушающей деформации волокна.

Из теории смесей полимеров [10] известно, что многофазные системы (каковой является и бумага) редко деформируются однородно. Причем если модули упругости фаз (компонентов смеси) сильно отличаются, то перенапряжения на границе раздела фаз, возникающие при нагружении образца, могут привести к отслаиванию частиц дисперсной фазы (отличающейся определенными свойствами и геометрическими размерами) от структурной матрицы материала, что в конечном итоге снижает его прочность. Таким образом, чем ближе по величине будут модули упругости компонентов смеси, тем прочнее будет материал. В теории смесей полимеров утверждается, что в интервале соотношения полимеров от 0,43 до 2,33 надежное прогнозирование механических свойств смеси с учетом свойств только смешиваемых полимеров в настоящее время невозможно.

С точки зрения механики разрушения композитов большое значение имеет прочность связи между армирующим элементом и матрицей. Структуру бумаги трудно разделить на составляющие (армиру-

ющие волокна и волокна матрицы) [2, 13]. Очевидно, длинные волокна, имеющие в каждом отдельном случае свой размер, будут работать как армирующие, а свойства матрицы будут обусловлены короткими волокнами. Длина волокна каждой из двух составляющих может быть определена по методике, предложенной в работе [6]. Для минимизации напряжений на границе раздела армирующих элементов и матрицы, а следовательно, и для повышения прочности композита соотношение начального модуля упругости армирующего элемента и начального модуля упругости матрицы E_A/E_M должно быть как можно выше [8].

Для проверки возможности применения вышеуказанных положений к целлюлозным волокнистым материалам были отобраны образцы разных полуфабрикатов и приготовлены их смеси с различным соотношением начальных модулей упругости.

В первой серии исследований готовили в производственных условиях и испытывали смеси из хвойной (40 %) и лиственной (60 %) целлюлоз.

Таблица 1

Влияние смешивания целлюлозных полуфабрикатов на физико-механические характеристики бумажной массы

Характеристики	Значение характеристик при различном соотношении E_{1A}/E_{1M}											
	0,73				1,01				1,20			
	А	М	АМ	СВ	А	М	АМ	СВ	А	М	АМ	СВ
Фундаментальные:												
SV, МПа	2,08	2,07	2,70	2,07	2,99	2,59	3,44	2,75	3,11	2,61	4,16	2,81
F_z, Дж/м^2	145	140	150	142	98	88	128	92	170	115	160	135
V, см^3/г	1,53	1,73	1,58	1,65	1,58	1,56	1,80	1,57	1,77	1,79	1,67	1,78
L_0, м	1830	1800	1820	1810	3460	2620	2690	2960	3130	1780	3030	2320
Прочностные:												
P, Н	31,9	37,0	36,1	35,0	40,0	31,8	34,8	35,1	36,4	29,3	38,5	32,1
L, м	4240	4750	4630	4550	5350	4030	4780	4560	4720	3650	4860	4080
A_p, мДж	22,0	26,3	27,1	25,2	51,1	21,1	31,0	33,1	49,2	22,3	46,0	33,1
Деформационные:												
E_1, МПа	3780	5180	4350	4620	4550	4520	3320	4530	4300	3570	4360	3860
$E_э$, МПа	1960	2900	2400	2520	2060	2220	1950	2160	1700	1920	2100	1830
E_2, МПа	980	1100	910	1050	660	780	900	730	520	700	620	630
σ_1, МПа	14,0	15,4	16,1	14,8	15,9	13,8	13,1	14,6	14,1	12,8	13,4	13,3
$\sigma_э$, МПа	19,2	19,4	19,8	19,3	20,6	16,6	18,8	18,2	17,4	15,4	18,3	16,2
σ_p, МПа	24,7	28,7	27,7	27,1	32,7	23,6	27,1	27,2	27,5	21,5	29,1	23,9
ε_1, %	0,38	0,31	0,38	0,34	0,36	0,32	0,40	0,34	0,34	0,36	0,32	0,35
$\varepsilon_э$, %	0,58	0,45	0,51	0,50	0,54	0,43	0,63	0,47	0,48	0,48	0,52	0,48
ε_p, %	1,08	1,08	1,16	1,08	1,84	1,04	1,36	1,36	1,88	1,16	1,68	1,45

Примечание. А – армирующий элемент (хвойная целлюлоза); М – матрица (лиственная целлюлоза); АМ – смесь; СВ – расчетный средневзвешенный уровень.

С известным приближением хвойная целлюлоза обладающая большей средней длиной волокна, принята в качестве армирующей (А) составляющей смеси, а более коротковолокнистая лиственная целлюлоза – матрицы (М). Испытаны образцы смесей, у которых соотношение начальных модулей упругости А и М (E_{1A}/E_{1M}) имело следующие значения: 0,73, 1,01 и 1,20. Результаты испытаний образцов исходных компонентов (А и М) и их смесей (АМ), а также расчетный средневзвешенный уровень (СВ) характеристик смеси представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

При анализе экспериментальных данных было необходимо во-первых, оценить степень отклонения полученных экспериментально значений характеристик от их расчетного СВ; во-вторых, проследить влияние возрастания соотношения E_{1A}/E_{1M} на прочность материала.

Из данных табл. 1 следует, что при смешивании фундаментальные (по Кларку) характеристики SV и F_z, зависящие от межволоконных сил связи, имеют экспериментальные значения больше расчетных, что подтверждает известный эффект структурирования при смешивании коротко- и длинноволокнистых компонентов [3]. Пухлость полученного материала V при этом, как правило, снижается. Экспериментальные значения характеристик прочности оказываются выше расчетных.

Начальный модуль упругости является важной характеристикой в материаловедении как полимеров, так и композитов. Использование этой характеристики для интерпретации процесса разрушения образцов целлюлозно-бумажных материалов [5] позволяет рассматривать его с новой точки зрения.

В отличие от характеристик прочности начальный модуль упругости, определенный экспериментально, у материала из смеси в двух случаях из трех оказался ниже с расчетного СВ.

Как видно из рис. 1, механическое поведение целлюлозного материала, изготовленного из смеси полуфабрикатов, зависит от соотношения E_{1A}/E_{1M}. В первом случае, когда $E_{1M}>E_{1A}$, кривая *3*, характеризующая поведение смеси полуфабрикатов, приближается к кривой *2*, т.е.

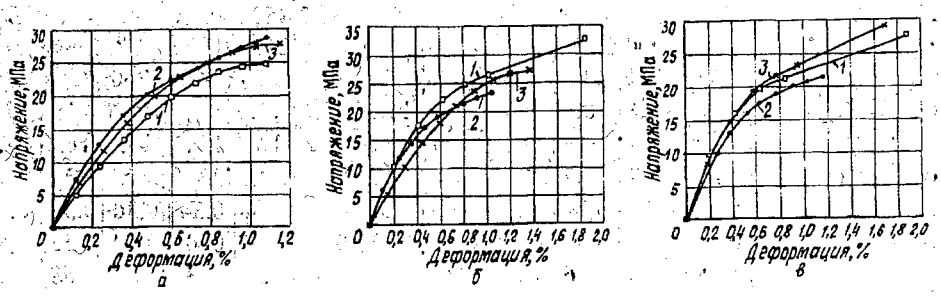


Рис. 1. Влияние соотношения E_{1A}/E_{1M} на механическое поведение смеси: *а* – соотношение равно 0,73; *б* – 1,01; *в* – 1,20; *1* – хвойная целлюлоза; *2* – лиственная целлюлоза; *3* – смесь

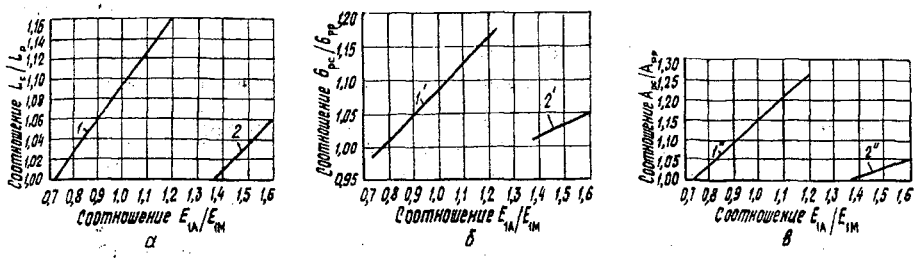


Рис. 2. Влияние соотношения E_{1A}/E_{1M} на изменение характеристик прочности бумажной массы из смеси полуфабрикатов по отношению к расчетной средневзвешенной величине: *а* – разрывная длина L; *б* – разрушающее напряжение σ_p (*б*); *в* – работа разрушения A_p; 1, 1′, 1″– смесь целлюлоз; 2, 2′, 2″– смесь целлюлоз и механических масс; *1* – $y = 0{,}34x + 0{,}75$; *1′*– $y = 0{,}39x + 0{,}70$; *1″*– $y = 0{,}57x + 0{,}58$; *2* – $y = 0{,}26x + 0{,}64$; *2′* – $y = 0{,}16x + 0{,}79$; *2″* – $y = 0{,}21x + 0{,}72$

свойства смеси определяются свойствами целлюлозы-матрицы, имеющей более низкие величины модулей упругости. Во втором случае, когда $E_{1A} = E_{1M}$, механические свойства материала из смеси в упругой области ниже, чем у исходных компонентов, а в зоне предразрушения несколько выше, чем у матрицы. В третьем случае, когда $E_{1A} > E_{1M}$, материал из смеси приобретает лучшие механические свойства по сравнению с исходными компонентами.

Таким образом, принимая во внимание данные рис. 2 (повышение прочности с ростом соотношения E_{1A}/E_{1M}), можно констатировать, что при смешивании технических целлюлоз с заметно различающимися свойствами получают материалы, проявляющие свойства композитов.

Во второй серии эксперимента смешивание механических масс в технологическом потоке осуществляли в следующем процентном соотношении:

1) хвойная ХТММ (50 %) + лиственная ХТММ (50 %);

2) хвойная ХТММ (40 %) + лиственная ХТММ (40 %) + ТММ (20 %);

При смешивании по первому варианту композицию образуют два близких по свойствам полуфабриката, обладающие рядом специфических особенностей (табл. 2, рис. 3). В этом случае более длинноволокнистый полуфабрикат имеет большую пухлость и, как правило, меньший начальный модуль упругости [7]. Принимая это во внимание, а также учитывая соотношение полуфабрикатов при смешивании, в качестве армирующего компонента можно рассматривать как хвойную, так и лиственную ХТММ в зависимости от того, который из этих полуфабрикатов в каждом конкретном случае обладает бóльшей средней длиной волокна.

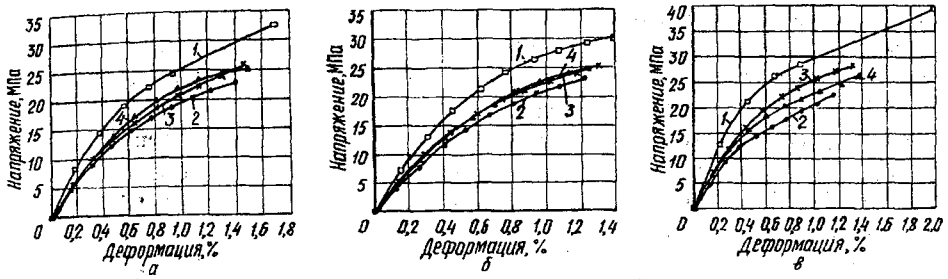


Рис. 5. Влияние смешивания целлюлозных полуфабрикатов и механических масс на механическое поведение смеси с различным соотношением E_{1A}/E_{1M}: *а* – соотношение равно 1,38; *б* – 1,43; *в* – 1,60; *1* – смесь целлюлозных полуфабрикатов; *2* – смесь механических масс; *3* – смесь исходных компонентов; *4* – расчетная средневзвешенная кривая

Из рис. 2 (см. с. 49) следует, что и в случае материала, изготовленного из смеси целлюлоз и механических масс, с увеличением соотношения E_{1A}/E_{1M} механическая прочность образцов возрастает, хотя и не в такой степени, как у материала из смеси целлюлоз.

Выводы

1. Численные значения модуля упругости E_1 смешиваемых целлюлозных материалов и соотношение модулей упругости исходных компонентов позволяют прогнозировать механическое поведение смеси при приложении растягивающей нагрузки.

2. Прочность целлюлозных материалов при невысоких степенях помола подчиняется законам, постулированным теорией прочности композитов.

3. При смешивании большого количества полуфабрикатов (два вида целлюлоз и три вида механических масс) получаемый материал имеет свойства, близкие к средневзвешенному расчетному уровню.

4. Учитывая, что любой вид технической целлюлозы представляет собой смесь фракций волокон с различной длиной и свойствами, особое значение для производства бумаги может иметь процесс фракционирования поступающих полуфабрикатов с последующим приданием отдельным фракциям заданного начального модуля упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Аким Э.Л. Обработка бумаги (основы химии и технологии обработки и переработки бумаги и картона). - М.: Лесн. пром-сть, 1979. - 232 с. [2]. Бывшев А.В., Левшина В.В., Мельничук Н.М. Влияние композиционного состава бумаги на когезию ее листа // Целлюлоза, бумага, картон. - 1995. - № 7 - 8. - С. 18 - 19. [3]. Кларк Дж. Технология целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 456 с. [4]. Ковернинский И.Н. Упрочнение бумажно-картонных материалов поверхностной обработкой модифицированными

Таблица 2

Влияние смешивания ХТММ на физико-механические характеристики бумажной массы

Характеристики	Значение характеристик							
	А*	Б	АБ	СВ	А	Б*	АБ	СВ
Фундаментальные:								
SV, МПа	3,52	3,48	3,52	3,50	3,94	3,39	3,61	3,67
F_z, Дж/м²	115	100	120	108	140	130	135	135
V, см³/г	1,94	1,81	1,96	1,88	1,88	2,11	2,16	2,00
L_0, м	2280	2290	2370	2285	2750	2470	2510	2610
$l_{ср}$, мм	2,11	1,50	1,57	1,81	1,43	1,77	1,65	1,60
Прочностные:								
P, Н	31,0	32,5	30,3	31,8	32,2	30,7	31,8	32,6
L, м	3850	3950	4130	3900	4160	3930	3850	4050
$A_р$, мДж	26,2	23,7	24,5	25,0	26,5	28,2	26,9	27,4
Деформационные:								
E_1, МПа	2890	3150	2430	3220	2630	2140	2030	2390
$E_э$, МПа	1420	1980	1560	1700	1830	1320	1350	1580
E_2, МПа	470	760	720	620	780	500	670	640
σ_1, МПа	9,2	11,2	9,5	10,2	9,9	9,3	7,2	9,6
$\sigma_э$, МПа	12,8	17,3	14,5	15,1	17,1	14,4	13,4	15,8
$\sigma_р$, МПа	19,3	23,3	20,7	21,3	23,5	19,8	18,8	21,7
ε_1, %	0,35	0,36	0,40	0,36	0,38	0,45	0,36	0,42
$\varepsilon_э$, %	0,58	0,63	0,66	0,61	0,72	0,77	0,71	0,75
$\varepsilon_р$, %	1,32	1,16	1,32	1,24	1,32	1,48	1,40	1,40

Примечания. 1. А – хвойная ХТММ; Б – лиственная ХТММ; АБ – смесь. 2. Цифры в столбиках, обозначенных звездочкой, относятся к материалу с большей средней длиной волокна, являющемуся армирующим.

Из табл. 2 следует, что при смешивании механических масс экспериментально определенные значения фундаментальных и прочностных характеристик материала из смеси полуфабрикатов близки к расчетным СВ. Меньшее, по сравнению с расчетным, значение получено для начального модуля упругости.

Оба исследуемых образца из смеси полуфабрикатов (рис. 3) относятся к случаю, когда $E_{1М}>E_{1А}$. В отличие от целлюлозных образцов

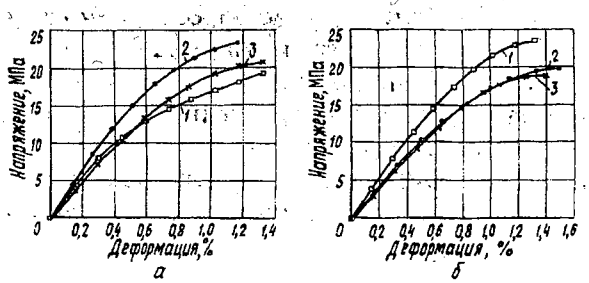


Рис. 3. Влияние смешивания ХТММ на механическое поведение смеси с различным армирующим элементом: *а* – хвойная ХТММ; *б* – лиственная ХТММ; *1* – хвойная ХТММ; *2* – лиственная ХТММ; *3* – смесь

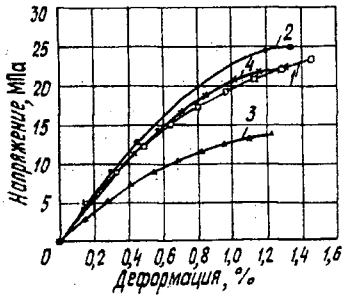


Рис. 4. Влияние смешивания механических масс на механическое поведение смеси: *1* – хвойная ХТММ; *2* – лиственная ХТММ; *3* – ТММ; *4* – смесь

(см. рис. 1, *а*) кривая *3*, характеризующая механическое поведение смеси механических масс, приближается к кривой, отражающей поведение армирующего компонента.

При смешивании трех механических масс поведение образцов смеси определяется свойствами ХТММ (табл. 3, рис. 4), что при указанном выше соотношении компонентов представляется закономерным. Необходимо отметить, что когда в композиции смеси присутствуют полуфабрикаты, значительно отличающиеся по свойствам (ХТММ и ТММ), практически все представленные характеристики образцов смесей близки к расчетному СВ. По-видимому, в данном случае можно утверждать об усреднении свойств смеси.

Таблица 3

Влияние смешивания механических масс на физико-механические характеристики бумажной массы

Характеристики	Значение характеристик				
	А	Б	В	АБВ	СВ
Фундаментальные:					
SV, МПа	3,50	3,53	3,00	3,53	3,41
F_z, Дж/м^2	140	125	110	140	130
V, см^3/г	1,92	1,84	2,21	1,95	1,95
L_0, м	2300	2250	1850	2230	2190
$l_{ср}$, мм	1,82	1,48	1,60	1,57	1,64
Прочностные:					
P, Н	33,9	35,7	24,0	32,2	32,6
L, м	4360	4470	3000	4210	4130
$A_р$, мДж	30,5	30,3	18,2	26,1	28,0
Деформационные:					
E_1, МПа	2810	2920	1930	2760	2680
$E_э$, МПа	1640	1760	1210	1700	1600
E_2, МПа	710	800	510	750	700
σ_1, МПа	10,0	12,0	6,6	10,7	10,1
$\sigma_э$, МПа	14,9	17,8	9,4	15,2	15,0
$\sigma_р$, МПа	23,2	25,1	13,9	22,3	22,1
ε_1, %	0,37	0,42	0,36	0,40	0,39
$\varepsilon_э$, %	0,63	0,68	0,58	0,62	0,64
$\varepsilon_р$, %	1,45	1,35	1,22	1,30	1,36

Примечание. А – хвойная ХТММ; Б – лиственная ХТММ; В – ТММ.

Таблица 4

Влияние смешивания целлюлозных полуфабрикатов и механических масс на физико-механические характеристики бумажной массы

Характеристики	Значение характеристик при различном соотношении E_{1A}/E_{1M}											
	1,38				1,43				1,60			
	А	М	АМ	СВ	А	М	АМ	СВ	А	М	АМ	СВ
Фундаментальные:												
SV, МПа	3,08	3,81	3,29	3,63	3,37	3,57	3,50	3,52	3,70	3,56	3,47	3,59
F_z, Дж/м²	165	130	150	140	140	130	140	135	165	150	160	155
V, см³/г	1,59	1,97	1,82	1,88	1,65	1,86	1,81	1,81	1,56	1,84	1,87	1,77
L_0, м	2340	2230	2150	2260	2640	2210	2320	2320	3180	2130	2480	2390
Прочностные:												
P, Н	38,6	33,5	34,4	34,8	37,3	32,3	33,6	33,6	44,2	32,9	40,7	35,7
L, м	5020	4300	4480	4480	4720	4180	4430	4320	6230	4520	5250	4950
A_p, мДж	42,9	29,7	32,0	33,0	34,4	24,5	28,7	27,0	64,1	23,7	35,1	33,8
Деформационные:												
E_1, МПа	4010	2910	2990	3190	4250	2970	3430	3290	5680	3540	3980	4080
$E_э$, МПа	2020	1640	1790	1740	2370	1900	1910	2020	2540	2020	2050	2150
E_2, МПа	750	700	820	710	840	900	780	890	670	900	800	840
σ_1, МПа	14,1	10,3	11,0	11,3	14,6	10,5	12,1	11,5	16,6	10,4	14,2	12,0
$\sigma_э$, МПа	20,7	14,8	16,8	16,3	20,0	15,4	16,5	16,6	23,9	13,5	18,5	16,1
σ_p, МПа	32,6	22,8	25,8	25,3	30,0	23,0	25,1	24,8	39,2	22,6	28,2	26,8
ε_1, %	0,36	0,37	0,37	0,37	0,36	0,36	0,37	0,36	0,31	0,31	0,37	0,31
$\varepsilon_э$, %	0,65	0,61	0,67	0,62	0,56	0,59	0,57	0,58	0,55	0,46	0,54	0,48
ε_p, %	1,69	1,39	1,46	1,47	1,39	1,22	1,32	1,26	2,00	1,16	1,32	1,37

Примечание. А – армирующий элемент (смесь целлюлозных полуфабрикатов); Б – матрица (смесь механических масс); АМ – смесь.

В третьей серии экспериментов, в которой изучены смеси целлюлоз (25 %) и механических масс (75 %), также отмечено усреднение свойств, особенно когда соотношение модулей упругости не превышает 1,50 (табл. 4). При соотношениях 1,38 и 1,43 физико-механические характеристики смесей практически совпадают с расчетными СВ, а ход кривых, характеризующих механическое поведение образцов смеси (кривая *3*, рис. 5, *а*, *б*), совпадает с расчетными средневзвешенными кривыми (кривая *4*).

При соотношении 1,60 большинство прочностных и деформационных характеристик смесей имеют положительное отклонение от закона аддитивности, а ход кривой зависимости σ–ε оказывается более крутым, чем у расчетной (рис. 5, *в*.).

Таким образом, при смешивании целлюлозы и механических масс для получения материала с более высокими показателями механической прочности и лучшими вязкоупругими свойствами необходимо обеспечить более высокий начальный модуль упругости дисперсного армирующего компонента (целлюлозы).

карбамидными олигомерами: Дис... д-ра техн. наук. - М., 1993. - 382 с. [5]. Комаров В.И. Анализ зависимости напряжение–деформация при испытаниях на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн.- 1993. - № 2 - 3. - С. 123 - 131. [6]. Комаров В.И. Критическая длина волокна – фактор деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - № 4. - С.79 - 83. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Деформативность и прочность полуфабрикатов, используемых при производстве бумаги для офсетной печати // Лесн. журн. - 1995. - № - 4 - 5. - С. 104 - 121. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8] Композиционные материалы: В 8 т. / Пер. с англ; Под ред. Л. Браутман, Р. Крок. - М.: Мир, 1978. - [Т.] 6. - 244 с; [Т.] 5. - 484 с. [9]. Кулезнев В.Н., Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров // Учеб. пособие для вузов. - М.: Высш. шк., 1972. - 320 с. [10]. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. - М.: Химия, 1980. - 304 с. [11]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Влияние процесса размола на деформативность и прочность механических масс, используемых для производства книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 111 - 123. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Влияние процесса размола на деформативность и прочность целлюлозных полуфабрикатов, используемых для производства книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Лесн. журн. - 1996. - № 3. - С. 96 - 114. - (Изв. высш. учеб. заведений). [13]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Деформативность и прочность различных по длине волокна фракций товарной сульфатной небеленой целлюлозы // Актуальные проблемы рационального использования природных и энергетических ресурсов Европейского Севера. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1994. - С.111 -115. [14]. Фляте Д.М: Свойства бумаги. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Лесн. пром-сть, 1986. - 680 с. [15]. Фляте Д.М., Финкельштейн Г.Э. Структура бумаги. - М.: ЦНИИТЭИлеспром, 1969. - 57 с. [16]. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов / Пер. с японск. - М.: Мир, 1982. - 232 с.

Поступила 8 апреля 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 676.1.022: 674.032

Р.Е. СМИРНОВ, Ю.Г. БУТКО, С.В. БУЛГАКОВ, И.Л. АШЕВА

С.- Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Смирнов Рудольф Евгеньевич родился в 1938 г., окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 110 научных трудов в области производства волокнистых полуфабрикатов.

Бутко Юрий Григорьевич родился в 1920 г., окончил в 1947 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 300 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.

Булгаков Сергей Викторович родился в 1962 г., окончил в 1985 г. Хабаровский политехнический институт, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 20 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.

Ашева Ирина Леонидовна родилась в 1963 г., окончила в 1990 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 10 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.

ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕВОДОВ И ЛИГНИНА ПРИ СУЛЬФИТ-ФОСФОРНОКИСЛОЙ ВАРКЕ ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Установлено, что ортофосфорная кислота оказывает менее разрушительное действие на углеводную часть целлюлозы, в частности на глюкоманнан, по сравнению с кислыми сульфитными растворами. Лигнин, растворенный с помощью ортофосфорной кислоты, оказался более деструктирован, чем переведенный в раствор кислыми сульфитными растворами.

It has been stated that orthophosphoric acid has a less destroying effect on the carbohydrate part of cellulose, glucomannan in particular, compared with sulphite acid solutions. The lignin dissolved by means of orthophosphoric acid proved to be more destructed than that undergone into solution by sulphite acid solutions.

Эффективность варки целлюлозы в конечном счете обусловлена поведением отдельных компонентов древесины в определенных условиях, составляющих особенности процесса. Поэтому, изучая новый сульфит-фосфорнокислый способ варки [2, 3], уделяли внимание поведению углеводов и лигнина при переработке различных пород древесины. В данном сообщении приведены результаты, полученные при обработке еловой древесины.

Для сравнения исследовали также образцы целлюлозы и щелока от бисульфит-сульфитной и традиционной кислой сульфитной варок. Варки проводили в лабораторных автоклавах вместимостью 5 л. Раствор для первой ступени всех двухступенчатых варок готовили на натриевом основании (содержание SO_2 – 3 %, pH 6,0). Для второй ступени сульфит-фосфорнокислой варки использовали ортофосфорную кислоту с концентрацией 0,5 % и бисульфит-сульфитный водный раствор SO_2 с концентрацией 3,5 %. Температура первой ступени обеих варок 160 °С, второй – соответственно 150 и 140 °С. Традиционную варку проводили с кислотой, содержащей 6,0 % SO_2 и 0,8 % Na_2O. Конечная температура варки 140 °С. Продолжительность варок была различной и определя-

лась необходимостью получения образцов целлюлозы с одинаковым содержанием лигнина.

Для анализа углеводного состава исследуемых образцов древесины и твердых остатков после варки использовали метод газожидкостной хроматографии с превращением содержащихся в гидролизатах моносахаридов в летучие альдитолацетаты [4]. Анализ проводили на хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором.

Для количественного расчета хроматограмм применяли метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовали пентаэритрит.

Данные хроматографического анализа твердых остатков представлены в таблице. Здесь же приведен выход целлюлозы, полученной различными способами.

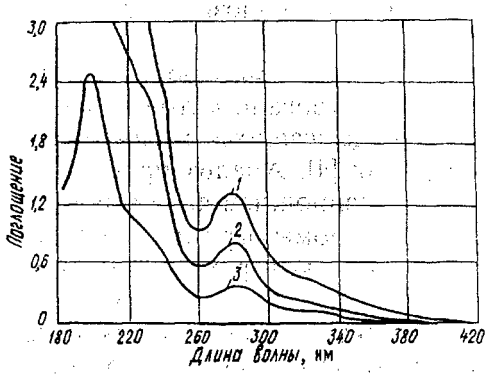
Представленные в таблице результаты позволяют сделать выводы о том, что более высокий выход целлюлозы при сульфит-фосфорнокислой варке обусловлен повышенной стабилизацией гликоманнана и что ортофосфорная кислота обладает наибольшей избирательностью делигнификации за счет специфичности ее воздействия на древесину.

Качественную оценку лигнина, растворенного на второй ступени в ортофосфорной кислоте, проводили с помощью двухлучевого электрофотометра «Specord M-400». Изучаемые растворы представляли собой образцы отработанных щелоков после сульфит-фосфорнокислой, бисульфит-сульфитной и сульфитной варок.

Как видно из рисунка, все три спектральные кривые имеют максимум поглощения в области 280 нм со смещением по направлению к более коротким волнам и более или менее выраженным плечом в области 230 и 310 нм.

Химический состав исходной древесины, твердых остатков и целлюлозы от различных способов варки

Образец	Массовая доля основных компонентов, %						Выход целлюлозы, %
	Лигнин	Арабиноза	Ксилоза	Маннноза	Галактоза	Глюкоза	
Древесина ели	30,83	1,20	4,06	11,50	3,06	56,50	-
Древесные остатки после сульфирования (pH 6,0, t = 160 °C, τ = 2 ч)	21,05	1,06	4,59	12,46	-	63,28	-
Целлюлоза от варок:							
сульфит-фосфорнокислой	4,63	-	2,82	8,68	-	81,51	54,0
бисульфит-сульфитной	4,38	-	2,77	6,03	-	84,64	52,1
сульфитной	4,27	-	1,67	2,76	-	89,00	48,0



Электронные спектры поглощения отработанных варочных растворов от сульфитной (*1*), бисульфит-сульфитной (*2*) и сульфит-фосфорнокислой (*3*) варок

Сравнение максимумов поглощения полученных кривых в области 280 нм показывает, что в лигнине, переведенном в раствор различными способами, содержится неодинаковое количество свободных и этерифицированных гидроксильных групп [1]. Минимальное их содержание обнаружено в лигнине сульфит-фосфорнокислой варки. Принимая во внимание возможность увеличения плеча спектра за счет кислотной конденсации лигнина, можно предположить, что лигнин, выделенный с помощью H_3PO_4, наименее конденсирован [1]. Так как на поглощение при длине волны 280 нм значительно влияют примеси продуктов распада полисахаридов древесины (фурфурол, оксиметилфурфурол), щелок, отобранный со второй ступени сульфит-фосфорнокислой варки, характеризуется наименьшим их содержанием. По максимуму поглощения в области 280 нм можно судить и о степени разрушения самого лигнина. По-видимому, лигнин, переведенный в раствор с помощью H_3PO_4, больше подвергается деструктивному воздействию.

Выводы

1. Ортофосфорная кислота как делигнифицирующий агент при доварке сульфированных твердых остатков оказывает меньшее разрушающее действие на углеводную часть по сравнению с сернистой кислотой.

2. Повышение выхода целлюлозы при двухступенчатой сульфит-фосфорнокислой варке происходит за счет лучшего сохранения глюкоманнана.

3. Лигнин, растворенный с помощью ортофосфорной кислоты, более деструктирован, чем лигнин, перешедший в кислый сульфитный варочный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства и реакции). - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 512 с. [2]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы / Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, С.А. Вакуленко и др. // Лесн.

журн. - 1990. - № 1. - С. 66 - 90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы из осиновой древесины / Ю.Г. Бутко, Р.Е. Смирнов, С.В. Булгаков и др. // Целлюлоза, бумага, картон. - 1994. - № 3 - 4. - С. 28. [4]. Gas chromotographic determination monosaccharide composition of plant cell wall preparation / P.J. Harris, A.B. Blakency, R.S. Nenry, B.A. Stone // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 71, N 2. - P. 272 - 295.

Поступила 30 апреля 1996 г.

УДК 676.1.023.1: 54.39

Э.И. ФЕДОРОВА, Л.А. НИКУЛИНА, Т.А. МЕРКУЛОВА, А.И. ТЕРЗИ, Н.Н. КАЛИНИН

Сыктывкарский филиал С.-Петербургской лесотехнической академии
С.-Петербургская лесотехническая академия

Федорова Эльвира Ильинична родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Коми государственный педагогический институт, кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой целлюлозно-бумажного производства и общей химии Сыктывкарского филиала С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 30 печатных трудов в области химии древесины.

Меркулова Татьяна Александровна родилась в 1959 г., инженер НИЛ Сыктывкарского ЛПК, студентка 5-го курса Сыктывкарского филиала С.-Петербургской лесотехнической академии.

Калинин Николай Николаевич родился в 1937 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 86 научных трудов в области инженерного оформления процессов химической переработки целлюлозы.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ОТБЕЛКЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Установлено, что применение пероксида водорода в процессах отбелки наиболее эффективно в комплексе с другими реагентами. В этом случае в зависимости от pH среды пероксид водорода может проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства.

The use of hydrogen peroxide in the process of bleaching has been determined to be the most efficient in the combination with other reagents. In this case, hydrogen peroxide, depending on pH medium, can display both nucleophilic and electrophilic properties.

Мировое производство целлюлозы, отбеленной без использования хлора и его соединений, возросло с 4,3 млн т в 1990 г. до 27,9 млн т в 1994 г. [2].

Заменителем хлора и хлорных соединений может служить пероксид водорода в комплексе с другими реагентами: диоксидом хлора и кислородом. В связи с этим интересны исследования Д. Гирера [1], который классифицирует отбельные реагенты как по влиянию на субстрат, так и по окислительно-восстановительным способностям. Необходимо учитывать условия, в которых отбельный реагент будет действовать более эффективно, а также исключить возможность взаимодействия совмещенных реагентов между собой.

Пероксид водорода в различных средах образует различные активные частицы (HOO^-, O–O, HO^+)*. В зависимости от этого следует подбирать реагент для усиления отбеливающего эффекта. Пероксид водорода можно использовать на разных стадиях отбелки: совместно с электрофильными реагентами – в кислых средах, с нуклеофильными – в умеренно щелочных (pH 9,5...10,5).

В работе [3] показано отсутствие принципиальных отличий в механизме воздействия на лигнин ионов Cl^- и OH^+ (H_2O_2, H^+). Поэтому представляет интерес изучить совместное действие диоксида хлора и пероксида водорода на I ступени отбелки целлюлозы при условии их раздельного внесения.

Значительный делигнифицирующий эффект проявляется также при использовании пероксида водорода на II ступени отбелки совместно с кислородом. В работах [1(ч. 2), 3] показано, что гидропероксидный ион действует как на карбонильные группы лигнина, так и на хиноидные структуры, следствием чего является раскрытие кольца и дальнейший распад до простейших органических соединений. Таким образом, на этой стадии совмещение нуклеофильных реагентов будет усиливать отбеливающий эффект.

* Согласно классификации Д. Гирера.

Принцип последовательной обработки небеленой сульфатной целлюлозы электрофильными и нуклеофильными реагентами применим как при коротких, так и при многоступенчатых способах отбелки с одинаковым расходом окислителей.

Учитывая чередование действующих на остаточный лигнин окислителей (диоксид хлора, который разрушает ароматические системы лигнина) и реагентов (пероксид водорода, который взаимодействует с образовавшимися хромофорными структурами и подвергает их глубокой фрагментации), можно управлять процессом отбелки с целью получить заданные качественные показатели целлюлозы. При многоступенчатой схеме отбелки этот процесс осуществляется легче.

В отличие от коротких схем отбелки Д/П-П-Д (Д – диоксид хлора; П – пероксид водорода), где необходимо присутствие стабилизатора пероксида водорода, многоступенчатая отбелка по схеме Д-ПЩ-Д-ПЩ-Д и ее модификации Д-ЩОП-Д-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д (ПЩ – пероксид водорода в умеренно щелочной среде; ЩОП – окислительное щелочение при введении каустика, молекулярного кислорода или кислорода воздуха, пероксида водорода) позволяют проводить процесс без стабилизатора. При этом необходимо учитывать следующие факторы: предварительную обработку целлюлозы кислотами перед ступенью пероксидной отбелки; влияние pH среды на процесс образования из пероксида водорода реакционноспособных частиц (HOO^-, $HOO^{\cdot}$, $O{-}O^{\cdot}$ и др.), а также возрастание скорости реакции при температуре 85...90 °С. (Отрицательное воздействие молекулярного кислорода на полисахаридную часть волокна может быть понижено при использовании кислорода воздуха.)

В целях подтверждения выдвинутых предположений проведен эксперимент по отбелке лиственной сульфатной целлюлозы Сыктывкарского ЛПК по схемам Д/П-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д.

Результаты отбелки лиственной сульфатной целлюлозы на I ступени диоксидом хлора (ClO_2) совместно с пероксидом водорода (H_2O_2) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца	Расход, %		Фильтрат		Целлюлоза		
	ClO_2	H_2O_2	pH	Остаточный хлор, г/л	Вязкость, SKAN(сПз)	Жесткость, перм. ед	Белизна, %
Исходная целлюлоза	-	-	-	-	751 (27,3)	72,2	36,5
1	1,0	0,00	6,15	0,02	727 (24,7)	38,5	46,4
2	1,0	0,40	6,02	0,12	716 (23,6)	37,8	47,1
3	1,0	0,60	6,05	0,13	721 (24,1)	37,5	48,9
4	1,0	1,00	6,10	0,23	703 (22,3)	35,7	50,1
5	-	-	-	-	640 (17,9)	35,1	42,4

Примечания. 1. Условия отбелки: концентрация массы 10 %; температура 70 °С; продолжительность 180 мин. 2. Условия хлорирования образца 5: расход хлора 4 %; температура 20 °С; продолжительность 60 мин. 3. Номер образца совпадает с номером опыта.

Таблица 2

Номер образца	I ступень			II ступень				III ступень		Белизна, %
	Расход, %		pH	Расход, %			pH	Расход, %		
	ClO_2	H_2O_2		H_2O_2	NaOH	Na_2SO_3		ClO_2	NaOH	
1	0,2	0,80	6,50	1,00	1,0	3,0	8,80	0,5	0,2	63,3
2	0,4	0,80	3,70	1,00	1,0	3,0	8,40	0,5	0,2	70,0
3	0,8	0,80	2,70	1,00	1,0	3,0	10,50	0,5	0,2	82,5
4	0,8	0,25	1,50	1,25	3,5	3,5	10,80	0,5	0,2	85,1
5	0,8	-	1,50	1,50	3,5	3,5	-	0,5	0,2	85,7
6	1,5	0,50	1,67	2,00	1,3	3,5	-	0,5	0,2	81,5
7	1,5	-	1,67	2,50	1,3	3,5	-	0,5	0,2	82,3

Примечания. 1. Условия отбелки: концентрация массы 10 %; температура на I, II и III ступенях соответственно 80, 85 и 75 °С; продолжительность на I и II ступенях 180 мин, на III –120 мин. 2. Номер образца совпадает с номером опыта.

Результаты отбелки подтверждают возможность использования пероксида водорода на I ступени отбелки совместно с диоксидом хлора, при этом механические свойства целлюлозы не ухудшаются, а белизна заметно растет.

В табл. 2 приведены результаты отбелки целлюлозы по укороченной трехступенчатой схеме Д/П-ПЩ-Д при различных соотношениях расхода ClO_2 и H_2O_2 на I ступени.

Диоксид хлора является сильным отбеливающим реагентом, в кислой среде он действует как элекрофил, и поэтому на I ступени его расход совместно с пероксидом водорода не должен быть ниже 0,8...1,0 %. Однако увеличение расхода диоксида хлора до 1,5 % не эффективно при отбелке по трехступенчатой схеме. Результаты опытов показывают, что расход пероксида водорода на II ступени заметно влияет на эффективность отбелки. Условия отбелки на III ступени приняты такими же, как на Сыктывкарском ЛПК.

Проведенный эксперимент позволяет подобрать режим отбелки по трехступенчатой схеме для получения беленой целлюлозы удовлетворительного качества.

В табл. 3 приведены режим и результаты отбелки лиственной целлюлозы по схеме Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д.

Исходная небеленая целлюлоза обработана серной кислотой, содержащейся в кислотных реакторных остатках (КРО), тщательно промыта водой от остаточной щелочности и примесей. На II и III ступенях целлюлозная масса обработана кислородом воздуха. Поскольку расход отбельных реагентов на I и II ступенях невелик, обработку кислотой проводить обязательно. При работе с исходной целлюлозой без

Таблица 3

Номер образца	Условия отбелки							Целлюлоза	
	Расход, %			Концентрация массы, %	pH	Температура, °С	Продолжительность, мин	Жесткость, перм. ед.	Белизна, %
	ClO_2	H_2O_2	NaOH						
Исходная целлюлоза	-	-	-	-	-	-	-	70,0	-
1	0,4	-	-	7	2,5...3,0	40	60	-	-
2	-	0,5	1,0	10	9,0...10,0	90	120	-	-
3	0,6	-	-	10	2,5...3,0	70	120	-	-
4	-	0,5	1,0	10	10,0...10,5	90	120	-	-
5	0,5	-	0,2	7	5,0...6,7	70	120	5,4	87,6

Примечание. Номер образца совпадает с номером ступени отбелки.

обработки кислотой и промывки конечная белизна не превышает 75 %. Возможно внесение КРО в массу на I ступени, что оказывает влияние на качество целлюлозы и экономически более выгодно, чем применение серной кислоты.

Выводы

Результаты исследований показали возможность отбелки пероксидом водорода в комплексе с диоксидом хлора и кислородом по схемам Д/П-ПЩ-Д и Д-ЩОП-Д-ЩОП-Д (причем отбелка по пятиступенчатой схеме проведена без стабилизатора). При отбелке целлюлозы по трехступенчатой схеме более эффективно использование пероксида водорода на II ступени. Отбелка целлюлозы по пятиступенчатой схеме выявила возможность сокращения расхода пероксида водорода в комплексе с кислородом.

Режим отбелки пероксидом водорода на I ступени требует добавления кислоты для достижения оптимальных значений pH среды, для чего предложено использовать КРО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Гирер Д. Основные принципы отбелки // Holzforschung. - 1990. - 44. - Ч.1: Катионные и радикальные процессы. - № 5. - С. 387 - 394; Ч.2: Анионные процессы. - № 6. - С. 395 - 400. [2]. Мак-Доно Т.Дж. Последние достижения в области технологии производства беленой целлюлозы // Докл. / ПАПФОР-94. - 1994. - С.184 - 206. [3]. Omori S, Nonni, Denu E.// Holzforschung. - 1990. - 44, N 4. - S. 385 - 390.

Поступила 27 декабря 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 676.2.052.4/.7

О.А. ТЕРЕНТЬЕВ, В.С. КУРОВ, А.И. ЛЬВОВ

С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Терентьев Отто Алексеевич родился в 1934 г., окончил в 1958 г. Ленинградский политехнический институт, доктор технических наук, профессор, ректор С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, академик. Имеет 450 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волокнистых суспензий.

Куров Виктор Сергеевич родился в 1953 г., окончил в 1976 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 100 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волокнистых суспензий.

Львов Александр Иванович родился в 1962 г., окончил в 1985 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры процессов и аппаратов химической технологии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 12 научных трудов в области гидродинамики и реологии водно-волокнистых суспензий.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАБОТЫ СМЕСИТЕЛЬНЫХ НАСОСОВ БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНЫХ МАШИН ПРИ МИНИМАЛЬНОМ УРОВНЕ ПУЛЬСАЦИЙ ДАВЛЕНИЯ

Представлена методика расчета пульсаций давления на оборотной частоте смесительного насоса при массоподаче на бумагоделательную машину и результаты ее практической реализации.

The calculation procedure of pressure pulsations at revolution frequency of pump mixer upon stock feed to papermaking machine as well as the results of its practical realization have been presented.

Одним из реально существующих способов повышения производительности бумагоделательных машин (БДМ) является увеличение их скорости. Это, в свою очередь, неизбежно приводит к увеличению скорости подачи бумажной массы к напорному ящику, определяемой напорно-расходными характеристиками насосов массоподводящих систем. Увеличение напора вызывает возрастание уровня низкочастотных пульсаций давления, генерируемых смесительными насосами, и, как следствие, повышение массоемкости бумажного полотна и неоправданно завышенный расход дорогостоящего волокнистого материала.

На современных БДМ, как правило, применяют высокооборотные смесительные насосы двухстороннего всасывания. В этом случае лопастные частоты лежат в области спектра свыше 50 Гц и не оказывают заметного влияния на равномерность бумажного полотна. С точки зрения воздействия на распределение массы 1 м^2 бумаги значительно опаснее пульсации давления на оборотной частоте, лежащие в низкочастотной области спектра и обладающие значительной энергией.

Разработанные физические представления о генерировании пульсаций давления на оборотной частоте смесительных насосов позволили сделать вывод, что наиболее вероятной причиной их возникновения является неравномерность полей радиальных скоростей и давлений в спиральном отводе [1].

Для расчета уровня пульсационных возмущений воспользуемся дифференциальным уравнением физической системы, на которую действует вынуждающая гармоническая сила [3]:

$$\ddot{r} + 2b\dot{r} + p^2 r = f_0 \cos\omega t, \qquad (1)$$

где r – положение центра масс относительно начала координат;
b – коэффициент статической перегрузки системы;
p – частота собственных колебаний;
f_0 – вынуждающая сила, отнесенная к единице массы;

ω – круговая частота вынужденных колебаний;

t – время.

Общим решением уравнения (1), без учета свободных затухающих колебаний, является выражение

$$r = B_0 \cos(\omega t - \varphi), \tag{2}$$

где B_0 – максимальная амплитуда колебаний;

φ – угол сдвига фазы колебаний, определяемый диссипацией энергии за счет сил трения.

Подставив общее решение (2) в уравнение (1) и заменив cos и sin разности по формулам приведения, а также собрав члены с общими множителями $\cos\omega t$ и $\sin\omega t$, получим систему из двух уравнений в начальный момент времени:

$$\begin{aligned} B_0 (p^2 - \omega^2) \cos\varphi + 2B_0 b\, \omega \sin\varphi = f_0; \\ B_0 (p^2 - \omega^2) \sin\varphi - 2B_0 b\, \omega \cos\varphi = 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Решим систему (3) относительно B_0 и φ:

$$\begin{aligned} B_0 = \frac{f_0}{\sqrt{(p^2 - \omega^2) + (2b\omega)^2}}; \\ \operatorname{tg}\varphi = \frac{2b\omega}{p^2 - \omega^2}. \end{aligned} \tag{4}$$

Разделим числитель и знаменатель на p^2 и проведем замену $2b$ согласно [4]:

$$\delta = b\,\frac{2\pi}{p},$$

где δ – логарифмический декремент затухания колебаний.

Тогда

$$\begin{aligned} B_0 = \frac{f_0}{p^2\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{p^2}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{\pi}\frac{\omega}{p}\right)^2}}; \\ \operatorname{tg}\varphi = \frac{\delta}{\pi}\,\frac{\omega / p}{1 - (\omega / p)^2}. \end{aligned} \tag{5}$$

С учетом коэффициента ослабления, отнесенного к частоте колебаний, запишем

$$\delta = \frac{2\pi\beta}{\omega}.$$

Здесь β – коэффициент ослабления, определяемый с учетом реологических характеристик бумажной массы [2].

Расчетные формулы для максимальной амплитуды колебаний центра масс и угла сдвига фаз, с учетом проведенных преобразований, приведем к следующему виду:

$$B_0 = \frac{f_0(1-A)^2}{2\omega^2\sqrt{A}};$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2(1-A)}{\sqrt{A}\,(2-A)}, \tag{6}$$

где $A = \left(\frac{\beta}{\omega}\right)^2$.

Подставим выражения (6) в (2) и получим

$$r = \frac{f_0(1-A)^2}{2\omega^2\sqrt{A}}\left[\cos 2\pi - \cos\left(\omega t - \operatorname{arctg}\frac{2(1-A)}{\sqrt{A}\,(2-A)}\right)\right]. \tag{7}$$

Поскольку требуется определить пульсационные возмущения за один оборот ротора смесительного насоса, т.е. $\omega t = 2\pi$, то выражение (7) представим следующим образом:

$$P_o' = \rho g\left\{\frac{f_0(1-A)^2}{2\omega^2\sqrt{A}}\left[1 - \cos 2\pi - \cos\left(\omega t - \operatorname{arctg}\frac{2(1-A)}{\sqrt{A}\,(2-A)}\right)\right]\right\}, \tag{8}$$

где P_o' – интенсивность пульсаций давления на оборотной частоте смесительного насоса, $P_o' = \rho g r$;

ρ – плотность бумажной массы;

g – ускорение силы тяжести.

Формула (8) является базовой для определения интенсивности пульсаций давления на оборотной частоте без учета рециркуляции бумажной массы в спиральном отводе насоса, которая приводит к значительному изменению уровня пульсаций давления в выходном сечении нагнетательного патрубка.

Для расчета коэффициента рециркуляции I, зависящего от конструктивно-технологических параметров насоса, воспользуемся уравнением, предложенным нами в работе [2]:

$$I = \frac{Q_{опт} - Q + 0{,}5\omega b_3(r_3^2 - r_2^2)\eta_o}{Q_{опт} + 0{,}5\omega b_3 (r_3^2 - r_2^2)\eta_o}, \tag{9}$$

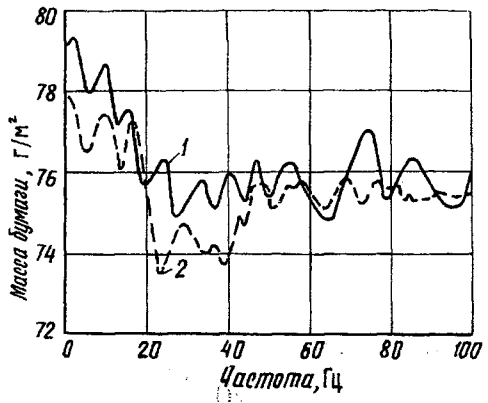
где $Q_{опт}$, Q – соответственно оптимальная и текущая подача насоса;

b_3 – ширина спирального отвода;

r_3 и r_2 – радиус окружности, проходящей через оконечность языка спирального отвода, и радиус ротора насоса;

η_o – объемный кпд насоса.

Выражение (9) показывает, что коэффициент рециркуляции не является постоянной величиной, а зависит от расхода бумажной массы,



Спектры распределения массоемкости бумаги до (*1*) и после (*2*) модернизации БДМ

перекачиваемой насосом. Тогда, с учетом коэффициента рециркуляции, выражение (8) запишем как

$$P_o = I\rho g\left\{\frac{f_0(1-A)^2}{2\omega^2\sqrt{A}}\left[1-\cos\left(\operatorname{arctg}\frac{2(1-A)}{\sqrt{A}\,(2-A)}\right)\right]\right\}. \qquad (10)$$

Для подтверждения разработанных теоретических положений были проведены исследования колебаний массы 1 м² бумаги на БДМ-3 Котласского ЦБК с одновременным замером пульсаций давления, генерируемых смесительным насосом. Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что влияние напора на уровень пульсаций давления не является величиной постоянной, а зависит от положения рабочей точки на напорно-расходной характеристике.

На основе проведенного теоретического обоснования была осуществлена модернизация рабочего колеса смесительного насоса. Пульсации давления на характерных частотах (оборотная – 12 Гц, лопастная – 73 Гц) вызывали отклонения массоемкости бумаги (соответственно 2,6 и 1,1 г/м²).

Рабочая точка (см. рисунок) для массоподводящей системы БДМ-3 до модернизации находилась вне зоны оптимальных режимов. Ее смещение в зону оптимальных режимов после модернизации позволило снизить колебания массы 1 м² бумаги на оборотной и лопастной частотах соответственно в 1,5 и 2,2 раза. Следовательно, перемещение рабочей точки в зону оптимальных режимов приводит к уменьшению радиальной составляющей вынуждающей силы и, как следствие, к снижению уровня пульсаций давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Львов А.И., Куров В.С. Основы генерирования пульсаций давления на оборотной частоте смесительного насоса при подаче бумажной массы на бумагоделательную машину // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства: Межвуз. сб. науч. тр. / СПб. ГТУРП - СПб., 1995.

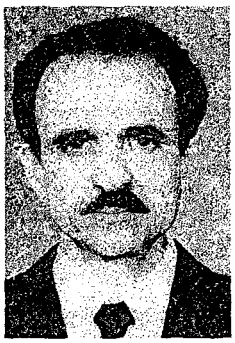
С. 40 - 42. [2]. Львов А.И., Куров В.С. Расчет колебаний давления на оборотной частоте смесительного насоса при массоподаче на БДМ // Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства: Межвуз. сб. науч. тр. / СПб. ГТУРП. - СПб., 1996. - С. 42 - 44. [3]. Тарг С.М. Краткий курс теоретической механики. - М. : Наука, 1996. - 480 с. [4]. Хронин Д.В. Колебания в двигателях летательных аппаратов. - М.: Машиностроение, 1980. - 296 с.

Поступила 22 июля 1996 г.

УДК 676.41/.6

А.В. КАНАРСКИЙ

Волжский научно-исследовательский институт
целлюлозно-бумажной промышленности



Канарский Альберт Владимирович родился в 1946 г., окончил в 1975 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе Волжского НИИЦБП, директор Волжского гидролизно-дрожжевого завода. Имеет более 120 печатных трудов в области адсорбции и применения адсорбентов из растительных полимеров; механической, химической и биохимической переработки однолетних растений и древесины; управления научными и производственными коллективами, занимающимися созданием новой техники и технологии.

ВЛИЯНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

Определено влияние регенерированной хлопковой целлюлозы, получаемой обработкой фильтровальных видов бумаги и картона серной кислотой с последующей промывкой и сушкой, на физико-механические свойства готового продукта. Показана взаимосвязь образования регенерированной целлюлозы со структурой исходного материала. Установлена целесообразность применения фильтровальных материалов, содержащих регенерированную целлюлозу, в биотехнологических производствах.

The influence of the recovered cotton pulp, manufactured by treating filter kinds of paper and board with sulphuric acid, followed by washing and drying, upon their physical and mechanical properties of the final product has been defined. The interaction of forming the recovered pulp and the structure of the initial material has been revealed. The expediency of using filter, recovered pulp – containing materials in biotechnological industries has been stated.

Применение связующих в технологии фильтровальных видов бумаги и картона обусловлено приданием этим материалам необходимых прочностных свойств. При этом жесткая фиксация связующими компонентов в структуре материала исключает их миграцию при фильтровании и, соответственно, вторичное загрязнение фильтрата компонентами, вымываемыми из бумаги и картона потоком фильтруемой жидкости. Пропитка фильтровальных видов бумаги и картона связующими позволяет исключить набухание целлюлозы при контакте с фильтруемой средой и, следовательно, сохранить характеристики поровой структуры материала, повысить ресурс его работы и производительность фильтрования.

Связующие используют для направленного регулирования поверхностных свойств пор в фильтровальных видах бумаги и картона. В частности, регулирование величины и знака дзета-потенциала и смачиваемости поверхности пор путем осаждения на их поверхности связующих позволяет увеличить адсорбцию и адгезию молекул и частиц из фильтруемой среды и тем самым повысить задерживающую способность материала. Однако применяемые в настоящее время для упрочнения и модификации фильтровальных видов бумаги и картона связующие не являются биологически инертными, что ограничивает их использование в биотехнологических производствах. В процессе стерилизации и фильтрования связующие разрушаются и их фрагменты загрязняют готовый продукт [5].

Известно, что для получения пергамента бумагу обрабатывают серной кислотой определенной концентрации с последующей ее промывкой водой. При этом бумага приобретает повышенную прочность в сухом и влажном состоянии и барьерные свойства, которые сохраняются после стерилизации паром. Изменение свойств бумаги объясняют наличием в регенерированной целлюлозе амилоида, который, видимо, играет роль связующего [7]. Так как амилоид является биологически инертным веществом, то представляет определенный интерес изучить возможность использования регенерированной указанным выше способом целлюлозы в фильтровальных видах бумаги и картона для биотехнологических производств.

Ранее проведенные исследования показали, что фильтрующие свойства бумаги и картона, обработанных серной кислотой, зависят от вида и степени помола целлюлозы, концентрации и температуры серной кислоты, продолжительности пропитки, условий промывки материала

от кислоты. Установлено, что свойства фильтровального материала, обработанного серной кислотой, зависят от свойств не только целлюлозы, но и других компонентов, входящих в его состав. В частности, показаны существенные различия в фильтрующих и механических свойствах обработанного серной кислотой картона, содержащего стеклянные волокна и диатомит [4].

В настоящей работе представлены результаты исследований, отражающих влияние регенерированной целлюлозы на свойства фильтровальных видов картона и бумаги, содержащих полипропиленовые волокна. Выбор полипропиленовых волокон обусловлен их хемостойкостью, в частности кислотостойкостью, биологической инертностью и достаточной для стерилизации термостойкостью, что делает целесообразным их применение в фильтровальных материалах для биотехнологических производств. Влияние полипропиленовых волокон во взаимосвязи со свойствами хлопковой целлюлозы на физико-механические свойства фильтровальных видов бумаги и картона показано ранее [3].

В экспериментах использовали хлопковую целлюлозу (ГОСТ 595–73), которую размалывали в ролле при концентрации 1,3...1,5 % до степени помола 25, 30, 35 °ШР. Полипропиленовое волокно (ТУ 6-06-536–76) нарезали длиной 3,6 и 9,0 мм, распускали в ролле и перемешивали 15 мин с размолотой хлопковой целлюлозой. Массовую долю полипропиленовых волокон в составе бумаги и картона варьировали от 5 до 30 %. В указанных условиях исключались флокуляция и флотация полипропиленовых волокон при формировании листа. Масса 1 м^2 бумаги и картона при отливе изменялась от 50 до 200 г. Образцы бумаги и картона обрабатывали серной кислотой концентрацией 63, 64, 65 и 66 % в течение 2 с при температуре (20 ± 1) °С, промывали до нейтральной реакции и высушивали контактным способом. Методом ртутной порометрии изучали влияние обработки серной кислотой на объем пор и их распределение по размерам в бумаге и картоне [6]. Физико-механические свойства бумаги и картона оценивали стандартными методами: массу 1 м^2 бумаги и картона – по ГОСТ 12432–77; сопротивление потоку воздуха – по ГОСТ 25099–82; скорость прохождения воды – по ГОСТ 12290–80; сопротивление продавливанию – по ГОСТ 13525.8–78; максимальный размер пор – по ГОСТ 21956–82.

Физико-механические свойства образцов фильтровального картона, содержащего регенерированную хлопковую целлюлозу и полипропиленовые волокна, представлены в табл. 1.

Анализ этих данных позволяет сделать вывод о том, что образование регенерированной хлопковой целлюлозы в картоне в результате его обработки серной кислотой с последующей промывкой и сушкой приводит к снижению толщины и увеличению сопротивления продавливанию. Снижение максимального размера пор в картоне увеличивает его гидравлическое сопротивление: показатель сопротивления потоку воздуха возрастает, а скорость прохождения воды уменьшается.

Таблица 1

Физико-механические свойства фильтровального картона при различном содержании полипропиленовых волокон до и после обработки серной кислотой

Массовая доля полипропиленовых волокон в картоне, %	Концентрация серной кислоты, %	Толщина, мм	Сопротивление потоку воздуха, кПа	Скорость прохождения воды, $дм^3/(мин \cdot м^2)$	Сопротивление продавливанию в сухом состоянии, МПа	Максимальный размер пор, мкм
5	-	0,52	0,16	1890	0,06	25,7
	63	0,50	0,16	1500	0,07	21,5
	64	0,48	0,32	750	0,11	19,9
	65	0,48	0,70	280	0,19	18,7
	66	0,45	1,41	70	0,34	16,0
10	-	0,60	0,08	2080	0,06	33,4
	63	0,55	0,07	2370	0,08	32,4
	64	0,55	0,16	1710	0,08	28,6
	65	0,55	0,30	530	0,15	25,0
	66	0,48	0,83	230	0,23	21,7
15	-	0,63	0,08	3360	0,05	48,4
	63	0,61	0,09	3000	0,05	47,0
	64	0,60	0,15	2600	0,08	41,6
	65	0,58	0,34	1510	0,14	42,5
	66	0,54	0,56	890	0,15	34,9
20	-	0,66	0,05	3500	0,05	50,0
	63	0,66	0,06	3390	0,06	49,7
	64	0,66	0,08	3300	0,07	47,3
	65	0,60	0,10	1880	0,16	42,6
	66	0,61	0,38	1170	0,19	37,6

Примечание. Степень помола целлюлозы 25 °ШР; масса 1 $м^2$ картона 200 г.

66	0,61	0,38	1170	0,19	37,6

Примечание. Степень помола целлюлозы 25 °ШР; масса 1 м² картона 200 г.

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств фильтровальной бумаги при прессовании и обработке серной кислотой

Условия обработки	Суммарный объем пор в интервале радиусов 1...29 мкм, см³/г	Распределение, %, суммарного объема пор по интервалам средних радиусов, мкм			Толщина, мм	Сопротивление потоку воздуха, кПа	Скорость прохождения воды, дм³/(мин·м²)	Сопротивление продавливанию в сухом состоянии, МПа
		1...6	7...12	13...29				
Без прессования:								
без обработки кислотой	1,31	20	25	56	0,38	0,040	2700	0,06
с обработкой кислотой	1,12	39	29	32	0,37	0,085	2220	0,09
С прессованием:								
без обработки кислотой	1,28	23	27	50	0,28	0,064	2640	0,05
с обработкой кислотой	1,08	48	29	23	0,27	0,221	1900	0,09

Примечания. 1. Состав бумаги: 70 % хлопковой целлюлозы со степенью помола 25 °ШР и 30 % полипропиленовых волокон; масса 1 м² бумаги 100 г. 2. Удельное давление прессования 5 МПа; концентрация серной кислоты для обработки 64 %.

Введение в состав картона полипропиленовых волокон приводит к увеличению толщины картона и снижению его механической прочности. Увеличивается максимальный размер пор и, соответственно, снижается гидравлическое сопротивление картона. С ростом доли пропиленовых волокон в картоне интенсивность влияния регенерированной хлопковой целлюлозы на его физико-механические свойства снижается. Об этом можно судить по изменению скорости прохождения воды, которая у образцов картона, содержащего 5 % полипропиленовых волокон и обработанного серной кислотой концентрацией 66 %, в 27 раз ниже, чем у необработанного. После обработки серной кислотой у образцов, содержащих 20 % полипропиленовых волокон, показатель скорости прохождения воды снижается в 3 раза.

Можно предположить, что образование регенерированной целлюлозы и ее влияние на физико-механические свойства бумаги и картона взаимосвязано с объемом и размером пор в исходном материале - основе. Это предположение подтверждено экспериментально. Образцы бумаги и картона прессовали, тем самым изменяя объем пор в этих материалах, потом их обрабатывали серной кислотой, промывали и сушили. Основные результаты исследований образцов бумаги представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, обработка образцов бумаги-основы серной кислотой приводит к снижению суммарного объема пор и их перераспределению по размерам. В частности, увеличивается содержание пор размером 1...6 мкм. Снижение суммарного объема пор в образцах после предварительного прессования способствует увеличению доли пор размером 1...6 мкм до 48 %.

При обработке бумаги-основы серной кислотой образование регенерированной целлюлозы вызывает также и изменение поверхностных свойств пор в картоне. При фильтровании через образцы фильтровального картона и бумаги, содержащие регенерированную целлюлозу, вирусно-аллантоисной жидкости установлена избирательная адгезия белка поверхностью пор картона по сравнению с вирусами. Гидрофобные коллоидные частицы белка интенсивно прилипают к гидрофобной поверхности регенерированной целлюлозы. Эффективность отделения белка от вируса в данном случае достигает 40 %.

Следует отметить, что фильтровальные виды бумаги и картона, содержащие регенерированную целлюлозу, не изменяют своих фильтрующих свойств после стерилизации паром, из них не вымываются компоненты как в растворенном виде, так и в виде фрагментов волокон.

Таким образом, применяя в фильтровальных видах бумаги и картона регенерированную целлюлозу, можно направленно регулировать их эксплуатационные свойства и использовать для фильтрования в биотехнологических производствах [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. А.с.1187848 СССР, МКИ[4] Д 21 F 11/14. Способ получения фильтровального материала / А.В. Канарский, А.В. Ребков, С.А. Жуковская и др. (СССР). - № 3774936; Заявлено 04.05.84; Опубл. 30.10.85, Бюл. № 40 // Открытия. Изобретения. - 1978. - № 40. - С.70. [2]. А.с. 1629364 СССР, МКИ[4] Д 21 Н 27/08. Способ получения фильтровального материала для очистки биологических жидкостей / А.В. Канарский, Н.В. Платицына, А.И. Крашенюк и др. (СССР). - № 4611966/12(22); Заявлено 02.12.88; Опубл.23.02.91, Бюл. № 7 // Открытия. Изобретения. - 1991. - № 7. - С. 73. [3]. Канарский А.В., Белик И.А., Платицына Н.В. Влияние полипропиленовых волокон на свойства фильтровальных видов бумаги и картона // Бум. пром-сть. - 1991. - № 5. - С. 8. [4]. Канарский А.В., Платицына Н.В. Влияние процесса пергаментирования на свойства фильтровального картона // Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: ЛТА, 1986. - С. 57 - 63. [5]. Канарский А.В. Фильтровальные виды бумаги и картона (для промышленных технологических процессов). - М.: Экология, 1991. - 272 с. [6]. Плаченов Т.Г. Ртутная порометрическая установка П-3.- М.; Л., 1961. - 24 с. [7]. Технология упаковочной бумаги / А.Е. Трухтенкова, А.В. Килипенко, И.А. Пархоменко–Черняева и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1974. - С.100 - 122.

Поступила 6 мая 1996 г.

УДК 676.1.022.84

Г.Ф. ПРОКШИН, А.Г. СТУКОВА

Архангельский государственный технический университет

Прокшин Геннадий Федорович родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук. Имеет более 180 научных трудов в области теоретических основ совершенствования производства целлюлозы с минимальной сорностью из щепы и опилок различного породного и фракционного состава

О МЕХАНИЗМЕ ОЧИСТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-ВОЛОКНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ В ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СОРТИРОВКАХ*

Проведен анализ эффективности очистки целлюлозно-волокнистой суспензии в центробежных сортировках с использованием математической модели топокинетического уравнения Колмогорова – Ерофеева.

The efficiency analysis of the cellulose-fibrous suspension purification in centrifugal sorters using a mathematical model of the Kolmogorov–Erofeev's topokinetic equation has been given.

Центробежные сортировки применяют в ЦБП как основные машины для высокоэффективной очистки целлюлозы от посторонних включений. Для изучения механизма удаления соринок пользуются ситами с различной конфигурацией отверстий. Наибольшее распространение получили сита с круглыми отверстиями.

В общем виде механизм очистки целлюлозы можно представить как задержку проникновения соринок в отверстия сита из-за несовпадания их размеров и других помех, вызываемых многочисленными причинами, которые обусловлены гидродинамикой потоков, концентрацией волокнистой суспензии, свойствами целлюлозного волокна и соринок. При прохождении суспензии через сито на нем образуется так называемый фильтрующий слой волокна.

Эффективность очистки целлюлозы от сора обычно оценивают по количеству удаленного сора, выражаемому в процентах от исходного количества.

Математическая теория удаления соринок разработана исследованиями Дж. Кубата, Б. Стинберга [3] и А. Тирадо [5] и частично подтверждена экспериментально. Эти авторы рассматривали процесс сортирования как фракционирование волокон на сите, который описывается математическими уравнениями, основанными на вероятности прохождения волокон через сито.

Время, как фактор процесса сортирования на сите, использовали в математической модели процесса очистки целлюлозы от сора И.Д. Кугушев и К.А. Смирнов [4]. Они ввели понятие «вероятность проникновения сора сквозь перегородку сита за время, определяемое частотой пульсации потока, вызываемой лопастями ротора сортировки». Авторы показали, что скорость проникновения сора сквозь сито можно описать уравнением Фика в дифференциальной форме.

*В порядке дискуссии.

Рассматривая очистку целлюлозы от мелких соринок в сортировке как диффузионный процесс, мы использовали кинетическое уравнение Колмогорова – Ерофеева (где K – коэффициент):

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n). \quad (1)$$

В этом уравнении применительно к нашему случаю α характеризует эффективность удаления сора и подсчитывается как

$$\alpha = (N_0 - N)/N_0, \quad (2)$$

где N_0 и N – число соринок в исходной и отсортированной массе.

Для практического применения уравнение (1) целесообразно использовать в логарифмической форме:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K + n \lg t. \quad (3)$$

Коэффициент n отражает торможение проникновения соринки сквозь сито, т.е. затруднения, аналогичные диффузионным затруднениям, возникающим при топохимических реакциях.

Величина t отражает продолжительность сортирования в секундах. Для нашего случая

$$t = l/v, \quad (3)$$

где l – длина цилиндрической части сита, м;

v – скорость движения массы вдоль сита, м/с.

Скорость движения массы вдоль сита находим из уравнения расхода массы при $t = 60$ с:

$$Q = 60\,Fv. \quad (4)$$

Отсюда

$$v = Q/(60\,F),$$

где F – площадь поверхности сита, м^2, $F = \pi Dl$;

D – диаметр сита, м.

Процесс сортирования небеленой сульфитной целлюлозы изучали на двух установках: малой лабораторной экспериментальной сортировке СЦЛ-01 (диаметр сита 300 мм, длина цилиндрической части сита 180 мм, диаметр отверстий 1,6 мм) и промышленной сортировке СЦ-08 [1] (диаметр сита 1030 мм, длина цилиндрической части сита 1070 мм, диаметр отверстий 1,6 мм) [2].

Сортированию подвергали небеленую сульфитную целлюлозу из еловой древесины. Сорность ее как в лабораторном, так и в промышленном эксперименте варьировали от 1000 до 7000 соринок на 1 м^2 отливки массой 500 г.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения α и t на лабораторной сортировке и соответствующие им расчетные значения коэффициентов K и n в уравнении Колмогорова – Ерофеева; аналогичные данные для промышленной сортировки приведены в табл. 2.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса сортирования целлюлозно-волокнистой суспензии на сортировке СЦЛ-01

Рассчитанное время прохождения суспензии вдоль сита, с	α	lg *t*	lg(–lg(1– α))
3,8	0,8360	0,5798	-0,1050
4,2	0,8370	0,6232	-0,1036
4,6	0,8420	0,6628	-0,6628
5,1	0,8440	0,7076	-0,0932
5,7	0,8460	0,7559	-0,0902
6,1	0,8470	0,7853	-0,0887
6,6	0,8500	0,8195	-0,0841
7,7	0,8520	0,8865	-0,0811
9,2	0,8540	0,9638	-0,0780
11,5	0,8580	1,0607	-0,0718
15,3	0,8600	1,1847	-0,0686

Примечание. $K = 0{,}73$; $\lg K = -0{,}1383$; $n = 0{,}062$.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса сортирования целлюлозно-волокнистой суспензии на сортировке СЦ-08 (C = 1,00 %, $Q_в$ = 0,14 м³/с)

Рассчитанное время прохождения суспензии вдоль сита, с	α	lg *t*	lg(–lg(1– α))	*K*	lg *K*	*n*
18	0,8270	1,2577	-0,1181	48,00	1,6857	-1,435
19	0,7940	1,2878	-0,1636	48,00	1,6857	-1,435
21	0,7600	1,3201	-0,2078	48,00	1,6857	-1,435
23	0,7400	1,3560	-0,2328	4,00	0,6072	-0,620
25	0,7200	1,3927	-0,2574	4,00	0,6072	-0,620
27	0,7000	1,4346	-0,2816	4,00	0,6072	-0,620

Примечание. C – концентрация поступающей массы; $Q_в$ – расход воды на спрыски.

На основе экспериментальных данных построены зависимости эффективности очистки целлюлозы от общей сорности и коры в зависимости от времени на лабораторной (рис. 1) и промышленной (рис. 2) установках.

Сопоставление кривых снижения эффективности общей сорности (кривая *2*) и удаления коры (кривая *1*), представленных на рис. 1, *а*, показывает, что процесс удаления сора завершается при прохождении массы через первую часть сита или в начальный момент поступления ее на сито. В последующей фазе, т.е. при дальнейшем пребывании массы на сите, имеет место незначительный прирост эффективности. Как можно судить по малому наклону кривых в логарифмических координатах (рис. 1, *б*), на этом участке повышение эффективности

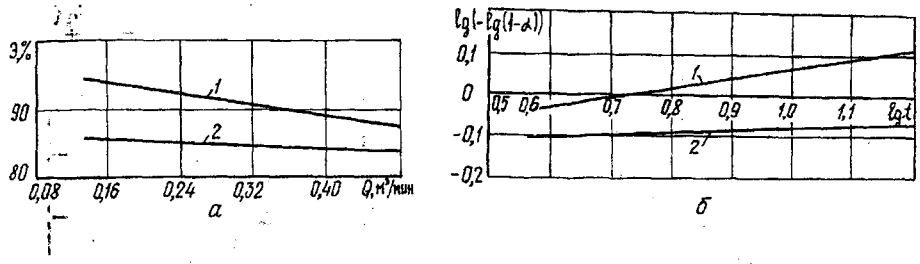


Рис. 1. Эффективность (Э) удаления коры (*1*) и снижения общей сорности (*2*) при изменении производительности Q и рассчитанного времени t прохождения целлюлозно-волокнистой суспензии вдоль сита сортировки СЦЛ-01 в натуральных (отсчет времени в секундах произведен справа налево) (*а*) и логарифмических (*б*) координатах

сортирования может быть связано с процессом, аналогичным диффузии через проницаемую перегородку, тогда как в момент поступления высокая эффективность очистки достигается тем, что в основном сор задерживается на сите как на непроницаемой перегородке.

Эти результаты получены на малой лабораторной сортировке, длина сита которой всего 180 мм, но и в этом случае процесс удаления сора четко разделяется на две фазы: сначала – эффективная задержка сора на сите, затем – медленный процесс диффузного проникновения соринок через сито, по-видимому, в результате их измельчения.

Промышленный образец сортировки имеет значительно большие размеры сита и надежное регулирование процесса по концентрации и количеству отходов. В сортировке по ходу массы примерно на расстоянии, равном 1/4 длины сита, установлена перегородка. Подача спрысковой воды регулируемая.

На кривых *1* и *4* (рис. 2, *а*) отмечено некоторое влияние увеличения расхода спрысковой воды при концентрации массы 1,00 % на повышение эффективности сортирования. При концентрации 0,68 % уменьшение расхода спрысковой воды снижает эффективность очистки при увеличении производительности.

Вывод о применимости уравнения Колмогорова – Ерофеева к процессу сортирования целлюлозной суспензии подтверждается линейным характером кривых, приведенных на рис. 1, *б* и 2, *б*.

Кинетические кривые (рис. 2) показывают, что в первой зоне сортирования (до перегородки) и на остальной части сита (после перегородки) механизмы отделения сора различны. Коэффициент n кинетического уравнения для заключительного этапа прохождения массы вдоль сита также меньше, чем для начального, что свидетельствует о влиянии увеличения расхода спрысковой воды на снижение этого показателя и торможения диффузии вследствие разбавления фильтрующего слоя. Изломы на логарифмических кривых отражают влияние установленной в сортировке перегородки на изменение механизма отделения сора до и после нее.

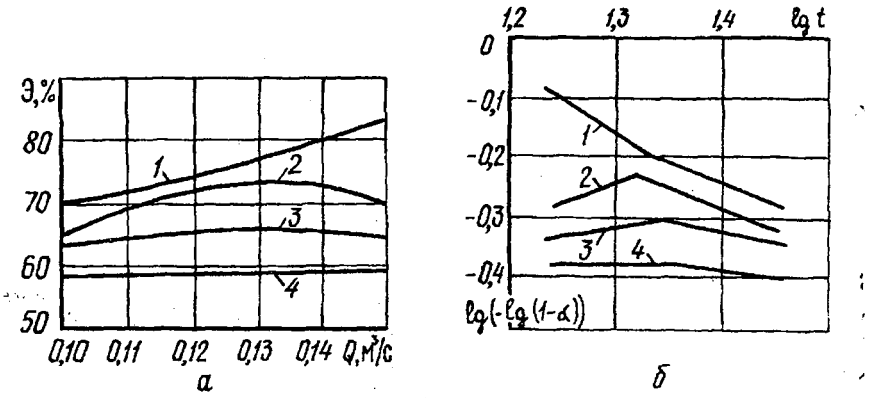


Рис. 2. Эффективность снижения сорности при изменении производительности и рассчитанного времени прохождения целлюлозно-волокнистой суспензии вдоль сита сортировки СЦ-08 в натуральных (*а*) и логарифмических (*б*) координатах при концентрации массы 1,00 (*1*, *4*) и 0,68 % (*2*, *3*) и расходе спрысковой воды 0,14 (*1*, *3*) и 0,10 м³/с (*2*, *4*)

Таким образом, использование топокинетического уравнения Колмогорова – Ерофеева дает дополнительную информацию о механизме процесса. Новый подход, исключающий применение сложных дифференциальных уравнений, позволяет связать эффективность сортирования с производительностью сортировки и учитывать эту связь при проектировании оборудования и оптимизации технологических режимов, схем сортирования.

Кинетический анализ работы двух сортировок с разными размерами показал, что в лабораторной сортировке осуществляется лишь начальный (до излома кривых) момент процесса, протекающего в промышленной сортировке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Исследование работы центробежной сортировки СЦ-08 при сортировании небеленой сульфитной целлюлозы в производственном потоке / В.В. Шорохов, Г.Ф. Прокшин и др. // Бум. пром-сть. - 1984. - № 9. - С. 23 - 24. [2]. Исследование факторов, влияющих на качество сортирования в центробежной сортировке / Г.Ф. Прокшин, А.Ф. Васин, М.Д. Иншаков, Л.Н. Лаптев // Производство волокнистых полуфабрикатов: Сб. науч. тр. ВНИИБа, ВНПОбумпрома. - Л., 1984. - С. 77 - 83. [3]. Кубат Дж., Стинберг Б. Сортирование с низкой концентрацией (Теория сортирования, ч. III) // Svensk Papperstidning. - 1955. - Т. 58, № 9. - С. 319 - 324. [4]. Кугушев И.Д., Смирнов К.А. Сортирование бумажной массы. - М.: Лесн. пром-сть, 1971. - 200 с. [5]. Тирадо А. Теория сортирования // TAPPI. - 1958. - Т. 45, № 5. - С. 237а - 245а.

Поступила 29 апреля 1996 г.

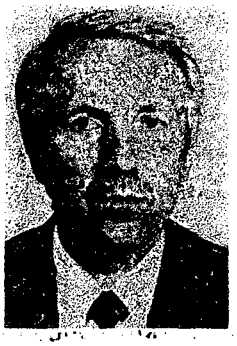
ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 612.9.048.7:669.155.3; 533.951.9

М.Н. ВАСИЛЬЕВ, И.В. АЛЕКСАНДРОВ, Д.А. СУХОВ,
О.М. СОКОЛОВ, Д.Г. ЧУХЧИН, О.Ю. ДЕРКАЧЕВА

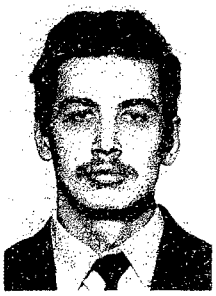
Московский физико-технический институт
С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
Архангельский государственный технический университет

Васильев Михаил Николаевич родился в 1950 г., окончил в 1973 г. Московский физико-технический институт, кандидат технических наук, зам. проректора МФТИ по научной работе. Имеет более 80 печатных трудов в области физики и химии плазмы.



Сухов Дмитрий Александрович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Ленинградский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент, зам. проректора по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов – молекулярная физика и строение полимеров.

Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой химии древесины, целлюлозы и гидролизного производства Архангельского государственного технического университета, академик Международной академии наук, РИА, Академии проблем качества РФ. Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры химии древесины, целлюлозы и гидролизных производств Архангельского государственного технического университета. Имеет 7 печатных работ в области химической переработки древесины.

Деркачева Ольга Юрьевна родилась в 1965 г., окончила в 1987 г. Ленинградский государственный университет, инженер кафедры физики С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов – спектроскопия растительных полимеров.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ

Изучено воздействие электронно-пучковой плазмы (ЭПП) на древесину и целлюлозные материалы; исследовано влияние различных характеристик ЭПП на состав модифицируемых веществ.

The effects of electron - beam plasma (EBP) on wood and cellulose materials have been studied; the influence of different EBP characteristics on the composition of the substances modified is researched.

Особенности надмолекулярного и молекулярного строения целлюлозы и ее свойства свидетельствуют об относительно высокой «защищенности» этого растительного полимера от внешних воздействий, что выдвигает особые требования к выбору способов модификации и обработки целлюлозных материалов в целях направленного изменения их структуры и потребительских свойств. Одним из таких способов является обработка материалов с помощью плазменных технологий, базирующихся на законах физики и химии высоких энергий. Взаимодействие молекул и радикалов, находящихся в возбужденном состоянии, осуществляется в условиях, когда появляется вероятность преодоления энергетического порога активации принципиально новых химических процессов, которые не могут быть реализованы в обычных условиях. Поэтому большой научный и практический интерес представляет изучение специфики воздействия электронно-пучковой плазмы (ЭПП) на структуру и состав различных целлюлозосодержащих материалов.

Обработка ЭПП – экологически чистый, полностью контролируемый и управляемый процесс, обеспечивающий подбор и использование оптимальных параметров при реализации направленных воздействий, высокую селективность и высокий кпд.

В ходе проведения эксперимента с ЭПП образцы целлюлозных материалов обрабатывали неравновесной низкоэнтальпийной плазмой, генерируемой непрерывным электронным пучком с энергией 30...60 кэВ, током 5...100 мА и начальным диаметром 1 мм. Пучок инжектирован в газообразную среду. В качестве плазмообразующих газов использовали воздух, кислород, азот, диоксид углерода, метан, аммиак, гексафторид серы, водород, гелий и др. при давлении 1...50 мм рт. ст. Образцами для испытаний служили фильтровальная бумага, порошковая целлюлоза, наиболее распространенные сорта технической целлюлозы, макулатура, а также древесина различных пород.

Схема экспериментальной установки, подробно описанная в [2], представлена на рис. 1, *а*.

Сфокусированный электронный пучок *2*, генерируемый электронно-лучевой пушкой *1*, выводили из вакуумного объема *3* в реакционную камеру *6* через газодинамическое окно *4*. Обрабатываемые образцы листовых материалов *8* размещали в камере таким образом, чтобы они находились в плазменном облаке *7*, генерируемом электронным пучком при его взаимодействии с газом, подаваемым в камеру через натекатель *5*. При исследовании воздействия пучковой плазмы на порошкообразные материалы, последние вводили в реакционный объем с помощью специальных устройств [1]. Были испытаны различные способы подачи материалов: вибрирующие плоскости и сита, псевдокипящий слой, диспергирующие устройства и др. Большинство экспериментов проводили с использованием полого вращающегося барабана *9* с внутренними ребрами *10*, укрепленными по образующим цилиндрической поверхности, и отверстием в торцевой стенке, обращенной к газодинамическому окну (рис.1, *б*). Барабан был установлен в реакционной камере таким образом, что его ось совпадала с осью инжекции пучка. Расстояние от окна до барабана выбирали так, чтобы плазменное облако локализовывалось преимущественно внутри барабана. При большой продолжительности эксперимента вся навеска облучаемого материала многократно перемешивалась и равномерно обрабатывалась.

В общем случае в плазменном облаке присутствуют следующие частицы: молекулы, атомы, ионы, радикалы, низкоэнергетические плазменные электроны, быстрые электроны. Именно эти частицы участвуют в плазмохимических процессах на поверхности образца и приводят к модификации.

В первой серии экспериментов исследовали влияние пучковой плазмы на чистую целлюлозу (фильтровальная бумага и порошковая целлюлоза) [4]. Анализ обра-

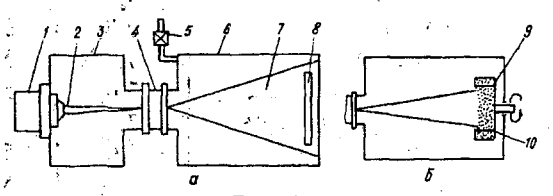


Рис. 1.

ботанных образцов показал, что модифицированная целлюлоза содержит низкомолекулярные водорастворимые вещества. Это явление ранее в литературе не описывалось. Выход образующихся водорастворимых веществ от общей массы образца был принят в качестве количественного критерия изменений, происходящих в целлюлозных материалах под воздействием ЭПП. Оптимальные условия обработки: давление в реакционной камере 5...10 мм рт. ст., продолжительность 3...5 мин. Как установлено в ходе эксперимента, масса водорастворимых веществ в обработанном образце в зависимости от продолжительности процесса t возрастала немонотонно: при 2 мин $> t >$ 6 мин она слабо зависела от продолжительности обработки, а при 3 мин $< t <$ 5 мин – нарастала очень быстро, т. е. процесс имел ярко выраженный пороговый характер. Хотя глубина проникновения частиц плазмы в образец не должна превышать 10 мкм, толщина модифицированного слоя оказалась порядка 500 мкм. Аналогичное явление наблюдалось нами и ранее в экспериментах по синтезу нитрид-титановых покрытий в ЭПП азота [5].

Результаты обработки листов фильтровальной бумаги плазмой различных газов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наибольший эффект достигается при действии плазмы метана, наименьший – плазмы азота.

Данные ЯМР-спектроскопического анализа обработанных образцов показали, что основными водорастворимыми компонентами являются тетрасахариды, имеющие карбоксильные и карбонильные группы. Можно дать два возможных объяснения появлению водорастворимых продуктов в модифицированных плазмой образцах: во-первых, действие на целлюлозу быстрых электронов пучка, во-вторых – взаимодействие материала с низкоэнергетическими частицами плазмы. Для того чтобы определить, какое из предложенных объяснений верно, были проведены специальные эксперименты по обработке целлюлозы сканирующим электронным пучком в условиях глубокого вакуума. В обработанных таким способом образцах увеличения водорастворимых веществ обнаружено не было, что подтверждает определяющую роль никоэнергетических частиц в процессе модификации.

Таблица 1

Плазмообразующий газ	Параметры ЭПП			Выход водорастворимых веществ, %
	Давление, мм рт. ст.	Ток, мА	Энергия, кэВ	
Кислород	10,0	5	40	22,7
Метан	7,0	5	40	44,1
Аммиак	7,0	5	40	33,0
Водород	7,0	5	40	32,2
Диоксид углерода	7,0	5	40	26,4
Гексафторид серы	3,0	5	40	22,7
Гелий	3,0	5	40	20,1
Азот	3,0	5	40	10,0

Во второй серии экспериментов исследовали плазменную модификацию мелкодисперсной порошковой целлюлозы. Наилучшие результаты были достигнуты на вращающемся смесителе (рис. 1, *б*) при продолжительности обработки порядка 20 мин в плазме водяного пара и давлении 10...14 мм рт. ст. Выход водорастворимых веществ в модифицированной порошковой целлюлозе достигал 60 %.

Обработанная плазмой целлюлоза была проанализирована методом ИК-Фурье-спектроскопии. Содержание упорядоченной целлюлозы в обработанных образцах по сравнению с необработанными уменьшилось приблизительно на 30 % за счет соответствующего увеличения доли неупорядоченной фракции целлюлозной матрицы.

В третьей серии экспериментов изучали изменение растворимости макулатуры после плазменной обработки. В качестве объекта исследования были взяты образцы прессованной писчебумажной и газетной макулатуры стандартного состава. Макулатуру измельчали с помощью мельницы «Pulverzette-15» до размера фрагмента порядка 0,5 мм и обрабатывали в плазме воды или кислорода. Наибольший выход водорастворимых веществ в образцах писчебумажной и газетной макулатуры соответственно составил 63,4 и 21,0 % при исходной растворимости 1,1 и 4,1 %. Типичные Фурье-спектры обработанных (кривая *1*) и необработанных (кривая *2*) образцов писчебумажной макулатуры приведены на рис. 2.

Сопоставление ИК-спектров показало, что плазменная обработка привела к структурным изменениям углеводного компонента материала. Наблюдалась аморфизация целлюлозы, о чем свидетельствовало уменьшение интенсивности полосы 1430 $см^{-1}$ и ее уширение, а также деструкция целлюлозы, что проявлялось в резком увеличении интенсивности полосы 1740 $см^{-1}$.

Анализ ЯМР-C^{13}-спектров D_2O-растворимых продуктов из обработанной макулатуры дал результаты, аналогичные тем, что были ранее получены для чистой целлюлозы: в составе этих продуктов преобладали углеводы, преимущественно тетрасахариды.

В четвертой серии экспериментов исследовали воздействие пучковой плазмы на древесину. Для этого использовали образцы древесины лиственных (береза, осина) и хвойных (ель, лиственница) пород в виде опилок различных размеров и влажности. Плазмообразующие газы: воздух, кислород, пары воды и 25 %-го раствора аммиака в воде.

Некоторые из полученных результатов, характеризующих изменение свойств измельченной (размер частиц 0,090...0,315 мм) осиновой древесины с исходной влажностью 5,55 % после обработки в ЭПП при давлении 14 мм рт. ст., иллюстрирует табл. 2.

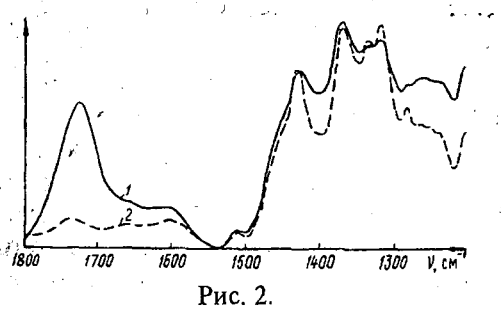


Рис. 2.

Таблица 2

Плазмообразующий газ	Продолжительность обработки, мин	Водорастворимые вещества		
		Выход, %	Содержание групп, мг-экв/г	
			COOH	CO
Водяной пар	30	13,5	0,56	0,17
«	15	7,8	0,45	Следы
Пар 25 %-го раствора аммиака в воде	30	15,6	0,34	«
«	15	10,4	0,32	«
Кислород	30	12,2	0,64	0,90

Содержание COOH-групп определяли титрованием экстракта раствором щелочи до точки эквивалентности (pH 7,5) с использованием стеклянного электрода; содержание CO-групп – добавлением к 5 объемам раствора гидрохлорида гидроксиламина одного объема экстракта, выдерживанием смеси в течение 30 мин при температуре 40...50 °C, охлаждением до комнатной температуры и титрованием выделившейся кислоты раствором NaOH до pH исходного раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Увеличение выхода водорастворимых веществ в аммиачной плазме по сравнению с плазмой воды и кислорода может быть объяснено изменением гидрофильных свойств материала и образованием таких продуктов деструкции, как аммонийные соли, полилигнолы, амиды, а также катионзамещенных карбоксильных групп. Уменьшение содержания карбонильных групп в аммиачной плазме по сравнению с плазмой кислорода связано со снижением интенсивности окислительных процессов.

Для изучения влияния ЭПП на компонентный состав древесины исследовали опилки осины и ели, обработанные в следующих условиях: плазмообразующий газ – CO_2, энергия пучка 40 кэВ, ток 10 мА, давление 30 мм рт. ст. Изменение компонентного состава древесины оценивали по таким параметрам, как содержание веществ, экстрагируемых горячей водой; содержание легкогидролизуемых полисахаридов, лигнина, целлюлозы (по методу Кюршнера); степень полимеризации целлюлозы (по измерению вязкости медноаммиачного раствора выделенной целлюлозы) [3]. Внешних изменений древесины практически не наблюдалось. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 3, можно сделать вывод о том, что обработка плазмой древесного сырья приводит к значительному изменению его компонентного состава в основном за счет деструкции целлюлозы. Взаимодействие с плазмой влияет как на легкогидролизуемые, так и на трудногидролизуемые полисахариды. При этом уменьшается доля высокомолекулярной фракции целлюлозы, увеличивается выход водорастворимых веществ и легкогидролизуемых полисахаридов. Однако на лигнинный компонент используемые режимы обработки существенного влияния не оказывают. Снижение средней степени полимеризации

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для образца	
	осины	ели
Массовая доля, %:		
целлюлозы	57,2 / 44,1	50,7 / 41,1
легкогидролизуемых полисахаридов	17,3 / 26,4	20,3 / 21,4
лигнина	19,8 / ...	28,0 / 32,0
Выход водорастворимых веществ, %	3,8 / 26,0	4,2 / 11,0
Степень полимеризации целлюлозы	450 / 50	550 / 160

Примечание. В числителе приведены данные для необработанных образцов, в знаменателе – для обработанных.

целлюлозы может быть также подтверждено повышением растворимости осиновых опилок в 17,5 %-м растворе NaOH: необработанные – 24,4 %, обработанные – 75,6 %.

Наибольший выход (56,8 %) водорастворимых веществ был достигнут в эксперименте с навеской березовой древесины массой 5 г, измельченной до размеров порядка 0,2 мм. Обработку проводили в плазме кислорода при давлении 14 мм рт. ст. в течение 30 мин. Растворимость исходного вещества 6,3 %.

Выводы

Впервые исследовано действие ЭПП на целлюлозосодержащие материалы (ЦМ). Выявлено, что обработка ЭПП приводит к глубоким структурным и химическим превращениям ЦМ, а именно к снижению степени полимеризации и аморфизации целлюлозы, увеличению содержания в ЦМ карбонильных и карбоксильных групп и повышению растворимости ЦМ в воде, кислом и щелочном растворах.

Метод плазменной обработки может служить основой создания принципиально новых экологически чистых технологий переработки низкосортной макулатуры и целлюлозосодержащих отходов в ценные органические соединения, которые найдут применение в различных отраслях промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Электронно-лучевые технологии в гетерофазных средах / И.В. Александров, В.Л. Бычков, М.Н. Васильев, Ю.В. Гаврилов // I Межд. конф. по электромеханике и электротехнологии, Суздаль, 12 - 16 сент. 1994 г. - Ч.1. - С. 140. [2]. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма: Генерация, свойства, применение. - М.: МГОУ, А/О «Росвузнаука», 1993. - 168 с. [3]. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М., 1965. - 411 с. [4]. Electron beam plasma treatment of cellulose / I.V. Alexsandrov, V.L. Bychkov, Yu.V. Gavrilov // Материалы 2-го международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (IS-NAPC-95), Иваново, 22 - 26 мая 1995 г. - С. 446 - 447. [5]. The application electron beam creatment for surlace nardening of titanium alloys / A.A.

Shipko, I.L. Pobol, I.J. Urban, M.N. Vasiliev // 5-th Int. Conf. on Welding and Melting by Elektron and Laser Beams, La Baule, France, 14 - 18 June 1993. - Vol. 2, - P. 513 - 519.

Поступила 20 ноября 1996 г.

УДК 674.87

В.М. УШАНОВА, В.М. ВОРОНИН, С.М. РЕПЯХ

Красноярская государственная технологическая академия

Ушанова Валентина Михайловна родилась в 1950 г., окончила в 1973 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 16 научных работ в области химической переработки древесины.

Воронин Валерий Михайлович родился в 1947 г., окончил в 1972 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 52 научные работы в области химической переработки древесины.

Репях Степан Михайлович родился в 1937 г., окончил в 1966 г. Сибирский технологический институт, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии древесины, проректор по научной работе Красноярской государственной технологической академии, член-корреспондент МАН ВШ. Имеет более 180 научных работ в области химии древесины, экологии, биохимии.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ

Рассмотрен способ переработки древесной зелени хвойных; предложена двухступенчатая схема экстракции (пропано-бутановая смесь и 50...60 %-й этиловый спирт); приведен состав полученных экстрактов.

The method of processing softwood green has been considered a two-stage extraction scheme (propane-butane mixture and 50...60 % ethyl alcohol) is suggested; the composition of the extracts obtained is presented.

Комплексная переработка лесных ресурсов предусматривает полное использование биомассы дерева, в том числе древесной зелени (ДЗ). Установлено, что ДЗ хвойных (пихты сибирской и сосны обыкновенной) содержит комплекс веществ, обладающих высокой биологической активностью [2]. В настоящее время из ДЗ получают ряд ценных продуктов, таких как хлорофилло-каротиновая паста, хвойный лечебный экстракт, хвойные эфирные масла, хлорофиллин натрия, бальзамическая паста, провитаминный концентрат, хвойный воск и др. [1, 9].

Основным процессом получения перечисленных выше продуктов служит экстрагирование ДЗ различными растворителями. Наиболее часто применяют традиционные растворители – воду, бензин, трихлорэтилен и др. Однако они недостаточно селективны к целевым компонентам и экстрагируют помимо них балластные вещества, снижающие качество вырабатываемой продукции и являющиеся экологически вредными. В некоторых экстрактах содержится много балластных веществ, что требует дополнительной их переработки с целью выделить основной компонент. Кроме того, в процессе экстракции ДЗ подвергается жестким температурным воздействиям, что может привести к изменению химического состава экстрактов [10].

В последнее время стали использовать растворители с низкой температурой кипения – сжиженные газы [5, 11]. Выпаривание сжиженных газов из мисцеллы можно проводить при температуре 18...20 °С, что сохраняет в экстракте термолабильные и легколетучие вещества, дает возможность переводить в экстракты из растительных материалов весь комплекс биологически активных и душистых веществ без изменений, сохраняя полноту аромата. Процесс экстракции сжиженными газами осуществляется под большим статическим давлением, что важно в технологическом отношении, так как при снятии давления уже при нормальной температуре экстрагент легко и быстро испаряется из извлеченного и отработанного сырья. При этом остается сумма экстрактивных веществ, не нуждающихся в какой-либо дополнительной обработке.

Использование сжиженных газов в качестве экстрагентов в значительной степени позволяет устранить отмеченные недостатки традиционных растворителей [5, 8, 11]. К таким экстрагентам относится жидкая пропано-бутановая смесь, которая легко выделяется из мисцеллы при температуре 20...26 °С и может быть использована для получения из ДЗ биологически активных веществ (БАВ) и других ценных веществ, близких к нативному виду [6].

Задачей данной работы являлось более полное извлечение экстрактивных веществ путем последовательной экстракции ДЗ хвойных при сохранении БАВ от разрушения и эффективное использование отработанной ДЗ.

Экстракцию проводили в две ступени: на первой – ДЗ обрабатывали жидкой пропано-бутановой смесью, на второй – этиловым спиртом.

Исходную ДЗ измельчали на лабораторной мельнице, экстрагировали жидкой пропано-бутановой смесью при температуре 20...26 °С и давлении 0,8...1,0 МПа в течение 3,5 ч при гидромодуле 5. После получения экстракта с высоким содержанием БАВ и эфирных масел (I ступень) твердый остаток подвергали проточной экстракции 50...60 %-м этиловым спиртом при температуре 40...80 °С в течение 3...5 ч (II ступень). Спиртовый экстракт, содержащий водо- и жирорастворимые вещества, охлаждали, отстаивали в течение 6 ч и разделяли методом декантации на водо- и жирорастворимые вещества. Из водорастворимых веществ путем упаривания их до плотности 1,225 г/см^3 получали натуральный пихтовый экстракт. Жирорастворимые вещества использовали для изготовления хлорофиллокаротиновой пасты. Отогнанный растворитель применяли для повторных обработок материала. Коэффициент регенерации спирта 0,75.

У полученных экстрактов определяли физико-химические показатели [4], содержание эфирных масел [9], пигментов [3] и др.

Использование двухступенчатой экстракции позволяет получать на I ступени новый продукт – хвойный экстракт, характеризующийся высоким содержанием БАВ, эфирного масла, лабильных компонентов экстрактивных веществ. Хлорофилл на I ступени практически не извлекается. Его выход существенно увеличивается на следующей ступени в ходе спиртовой экстракции. Сочетание низкотемпературной экстракции пропано-бутановой смесью и этиловым спиртом позволяет наиболее полно и селективно извлекать экстрактивные вещества из ДЗ хвойных.

В табл. 1. представлен выход экстрактивных веществ (в процентах от исходного) при двухступенчатой экстракции ДЗ хвойных.

Как видно из табл. 1, основную массу экстрактивных веществ составляют водорастворимые вещества.

Результаты исследований натуральных хвойных экстрактов, приведенные в табл. 2, показывают, что экстракты, полученные данным способом, соответствуют действующим ТУ 81-05-97–70.

Хлорофиллокаротиновая паста из пихты и сосны отвечает требованиям ГОСТ 21802–76 «Паста хвойная хлорофиллокаротиновая». Физико-химические показатели ее представлены в табл. 3.

Твердый остаток после двух экстракций состоит на 7 % из экстрактивных веществ и на 42 % из веществ углеводного характера (легко- и трудногидролизуемые полисахариды). Была определена его питательная ценность. Перевариваемость этого остатка составляла 32...37 %, что выше порога, определенного техническими условиями [7].

Таблица 1

Компоненты	ДЗ пихты	ДЗ сосны
Эфирные масла	3,1	2,7
Водорастворимые вещества	17,1	19,2
Жирорастворимые вещества	15,2	10,8
Итого	35,4	32,7

Таблица 2

Показатели	Значение показателей		
	ТУ 81-05-97–70	Экстракт	
		ДЗ пихты	ДЗ сосны
Внешний вид	Коричнево-черная жидкость с характерным запахом эфирного масла		
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,225	1,225	1,225
Содержание, %:			
сухих веществ	≥ 50	≥ 50	≥ 50
эфирного масла	≥ 0,5	≥ 0,5	≥ 0,5
Содержание нерастворимых в воде веществ, % от сухого остатка	≤ 5,0	≤ 1,8	≤ 5,0

Таблица 3

Показатели	Значение показателей			
	ГОСТ 21802–76		Паста	
	I сорт	II сорт	ДЗ пихты	ДЗ сосны
Внешний вид	Однородная, густая, мазеобразная масса темно-зеленого цвета с характерным хвойным запахом			
Влажность, %	≤ 40	≤ 50	≤ 38	≤ 40
pH 20 % -го водного раствора	8,0...9,0	–	8,0...9,0	8,1...9,0
Массовая доля, %:				
воскообразных веществ	≤ 8,0	Не нормируется	≤ 1,3	≤ 5,1
летучих веществ, не растворимых в воде	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 0,2	≤ 1,8
Содержание, мг %:				
производных хлорофилла	≥ 400	≥ 400	≥ 490	≥ 420
каротина	≥ 15,0	≥ 10,0	≥ 15,8	≥ 16,1
Зольность, %	≤ 7,0	≤ 7,0	≤ 4,0	≤ 5,0

В остатке отсутствовали канцерогенные вещества, типичные для экстрагентов, используемых в существующих технологиях. Твердые остатки нашли применение в качестве витаминной муки.

Из вышеизложенного следует, что использование двухстадийной экстракции ДЗ пихты и сосны позволяет повысить выход экстрактивных веществ при сохранении БАВ от разрушения и более эффективно использовать отработанную ДЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Андерсон П.П. Использование биологически активных продуктов из древесной зелени в животноводстве // Всесоюз. конф. «Проблемы использования древесной зелени в народном хозяйстве СССР». - Красноярск,

1984. - С. 59. [2]. Андерсон П.П., Репях С.М., Полис О.Р. Основы классификации химических веществ, входящих в состав древесной зелени // Изучение химического состава древесной зелени. Методич. основы. - Рига: Зинатне, 1983. - С. 5 - 10. [3]. Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.Е., Хандобина Л.М. Большой практикум по физиологии растений. - М.: Высш. шк., 1975. - 392 с. [4]. ГОСТ 14618.0–78. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Раздел 3: Методы органолептических анализов. [5]. Молчанов Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья. - М.: Медицина, 1981. - 208 с. [6]. Пат. 2041646. Способ получения продуктов из хвойной древесной зелени / С.М. Репях, В.М. Воронин, В.М. Ушанова. - № 92015557; Заявл. 30.12.92; Опубл. 20.08.95. [7]. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. - М.: Агропромиздат, 1985. - 255 с. [8]. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. - М.: Медицина, 1974. - 208 с. [9]. Томчук Р.И., Томчук Г.Н. Древесная зелень и ее использование в народном хозяйстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1973. - 360 с. [10]. Углекислотный экстракт из древесной зелени сосны обыкновенной / В.И. Рощин, Н.М. Скачкова, Г.В. Ляндрес, П.Л. Максимчук // Химия природных соединений. - 1988. - № 4. - С. 529 - 534.

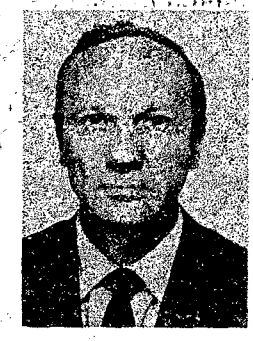
Поступила 20 февраля 1996 г.

УДК 66.061.51

С.Н. ВАСИЛЬЕВ, В.И. РОЩИН, Л.Ю. КОСТЕНКО

С.- Петербургская лесотехническая академия

Васильев Сергей Николаевич родился в 1963 г., окончил в 1986 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С. - Петербургской ЛТА. Сфера научных интересов – изучение химического состава экстрактивных веществ основных лесообразующих пород России; установление связи структура – свойство выделяемых соединений; поиск путей извлечения этих соединений методами химической технологии и создание на их базе препаратов, обладающих уникальными свойствами.



Рощин Виктор Иванович родился в 1945 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения состава экстрактивных веществ биомассы дерева и их биологической активности; теории и технологии получения продуктов на основе экстрактивных веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Приведены результаты регрессионного анализа процесса экстракционного разделения смеси природных соединений хвойной древесной зелени, извлеченных гидрофобным экстрагентом в системе растворителей бензин–вода. Определены основные закономерности и оптимальные условия проведения процесса экстракции.

The results of the regression process analysis of extraction separating the mixture of coniferous wood greenery's natural compounds, extracted by hydrophobic extractant in the system of benzine–water solvents have been presented. The principal regularities and optimum conditions of carrying out the extraction process have been determined.

Жидкостная экстракция двумя растворителями, благодаря конкурирующему взаимодействию компонентов фракционируемой смеси, позволяет разделять высоколабильные соединения, близкие по своим физико-химическим свойствам [1, 4]. Перед исследователями обычно стоит задача количественной оценки селективности и растворяющей способности экстрагента, а также взаимной растворимости фаз. С помощью этих показателей можно определить область оптимальных параметров конкретного экстракционного процесса. Поэтому наиболее предпочтительным для исследования многокомпонентной экстракционной смеси является использование статистического метода планирования эксперимента [2].

Изучение процесса извлечения экстрактивных веществ из хвойной древесной зелени показало [3] перспективность применения для этой цели гидрофильных растворителей (низкомолекулярных спиртов), которые обеспечивают увеличение выхода суммарного экстракта в 4–6 раз по сравнению с используемыми в настоящее время гидрофобными экстрагентами (бензин, нефрас и др.). Однако в этом случае наряду с увеличением выхода соединений, выделяемых гидрофобными экстрагентами, в экстракт переходят и новые, до сих пор не перерабатываемые вещества. Поэтому одной из важнейших задач, без решения которой невозможен переход к новому способу экстракционной переработки хвойной древесной зелени, является предварительное фракционирование экстракта с получением как суммы соединений, используемых при традиционной переработке, так и группы компонентов, которые ранее не выделены и продукты на их основе находятся в стадии разработки.

Распределение компонентов при проведении фракционирования природных соединений, извлеченных из растительного сырья гидрофильными растворителями, с целью отделить компоненты, переходящие в углеводородный растворитель, от водорастворимых веществ – массообменный процесс в сложной четырехкомпонентной экстракци-

онной системе. Это связано с тем, что кроме углеводородного растворителя к смеси природных соединений добавляется также вода для придания последним подвижности, т.е. массообменный процесс протекает в системе углеводородный растворитель–смесь природных соединений-вода. В то же время сами природные соединения, извлекаемые гидрофильным растворителем, представляют собой смесь терпеноидов и производных алифатического ряда (которые переходят в углеводородный растворитель), водорастворимых соединений (дубильные вещества, углеводы и др.), а также фракции фенольных соединений и их производных (которые нерастворимы ни в одной из образовавшихся фаз).

При составлении матрицы планирования эксперимента в качестве входных факторов были взяты следующие технологические параметры, характеризующие состав экстракционной системы: концентрация воды в исходной смеси экстрактивных веществ X_1 (% мас.); температура проведения процесса X_2 (°С); соотношение фракционируемой смеси и экстрагента – модуль экстракции X_3 (кг/кг).

В связи с тем, что целью исследования был анализ параметрической чувствительности процесса, в качестве плана эксперимента выбран ротатабельный план второго порядка Бокса–Хантера. Интервалы варьирования входных параметров и численные значения их для основных точек выбранного плана представлены в табл. 1.

Уровни факторов соответствуют тем составам экстракционной системы, при которых она гетерогенна, исходный раствор суммы экстрактивных веществ в воде имеет подвижность и свободно перемешивается с экстрагентом, а концентрация извлекаемой части природных соединений в углеводородном растворителе не ниже 10 % мас.

В качестве откликов были выбраны следующие: концентрация экстрактивных веществ в углеводородном растворителе (емкость) Y_1 (кг/м³); коэффициент K распределения Y_2; суммарный выход экстрактивных веществ при исчерпывающей экстракции в данной экстракционной системе Y_3 (% от исходной смеси).

Коэффициент распределения рассчитывают по формуле

$$K = [(g_0 - g_1) / V_1] / [g_0 / V_0], \qquad (1)$$

где g_0, V_0 – количество эстрактивных веществ в исходной смеси и ее объем;

g_1 – количество экстрактивных веществ в рафинате;

V_1 – объем экстракта.

Таблица 1

Фактор	Интервал варьирования	Численные значения для основных точек				
		0	+ 1	– 1	+ 1,68	– 1,68
X_1, %	20	60	80	40	94	26
X_2, °С	25	45	70	20	87	3
X_3, кг/кг	1,00	3,00	4,00	2,00	4,68	1,32

Исследуемая смесь экстрактивных веществ получена экстракцией изопропанолом еловой древесной зелени, собранной в мае–июне 1995 г. в Ленинградской области. Экстракт содержал 17,8 % веществ, переходящих в углеводородный растворитель, в качестве которого использован бензин экстракционный (80...100 °С). После перемешивания экстракционной системы до достижения равновесного состояния при заданной температуре и отстаивания до полного расслоения, фазы разделяли и составляли полный материальный баланс по растворителям и экстрактивным веществам. Потери растворителей не превышали 5 %, экстрагируемых соединений – 1 %. На основании полученных результатов определены значения откликов для каждого опыта. Экспериментальные данные показали достаточно высокую селективность и емкость экстрагента при незначительной взаимной растворимости фаз. План и результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Поверхности откликов описаны полиномами второй степени. Уравнения регрессии в кодированных значениях переменных, связывающих выходные параметры с переменными факторами, имеют вид:

$$Y_1 = 31{,}0+4{,}0X_1+2{,}7X_2-6{,}0X_3-0{,}8X_1X_2-0{,}7X_1X_3-4{,}6\,X_1^2-1{,}0\,X_2^2-0{,}9\,X_3^2; \quad (2)$$

$$Y_2 = 3{,}20+0{,}37X_1+0{,}21X_2-1{,}07X_3-0{,}50\,X_1^2-0{,}22\,X_2^2-0{,}08\,X_3^2; \quad (3)$$

$$Y_3 = 14{,}19+1{,}69X_1+0{,}81X_2+0{,}47X_3-0{,}40X_1X_2-0{,}41\,X_1^2-0{,}85\,X_2^2. \quad (4)$$

Таблица 2

Факторы			Отклики		
X_1, %	X_2, °С	X_3, кг/кг	Y_1, кг/м³	Y_2	Y_3, %
40	20	2,0	24,1	2,9	11,6
80	20	2,0	33,9	3,7	15,6
40	70	2,0	29,8	3,4	13,7
80	70	2,0	37,4	4,1	16,3
40	20	4,0	12,5	0,8	12,2
80	20	4,0	20,4	1,5	16,5
40	70	4,0	18,8	1,3	15,0
80	70	4,0	22,8	1,7	17,4
26	45	3,0	10,1	0,9	10,0
94	45	3,0	25,1	2,3	15,8
60	3	3,0	22,2	2,0	15,1
60	87	3,0	33,1	2,8	17,8
60	45	1,3	37,5	4,5	13,4
60	45	4,7	18,7	1,1	14,9
60	45	3,0	30,7	3,1	14,1
60	45	3,0	31,1	3,2	14,4
60	45	3,0	31,6	3,2	14,3
60	45	3,0	30,4	3,1	14,0
60	45	3,0	32,0	3,3	14,5
60	45	3,0	30,3	3,1	14,0

Дисперсии воспроизводимости эксперимента для уравнений (2) – (4) составляют соответственно 0,520; 0,007; 0,055. Уравнения адекватно описывают результаты экспериментов, Расчетные значения F-критерия для уравнений (2) – (4) равны соответственно 3,1; 3,8; 0,4 и не превышают табличных значений при 5 %-м уровне значимости.

Вклад каждого фактора в величину параметров, описывающих процесс, различен как по величине, так и по знаку. На концентрацию природных соединений в фазе экстракта (уравнение (2)) влияют все три фактора. В наибольшей степени она увеличивается с ростом температуры процесса и концентрации воды в фазе рафината. При увеличении модуля экстракции наблюдается снижение содержания в экстракте переходящих в него органических веществ. Аналогичные закономерности прослеживаются при рассмотрении влияния факторов на величину коэффициента распределения (уравнение (3)). Поэтому при выделении экстрактивных веществ предпочтительно, с точки зрения экономичности проведения процесса, использование небольших порций экстрагента при температурах, близких к температуре его кипения. Однако уменьшение модуля процесса отрицательно сказывается на суммарном выходе экстрактивных веществ (уравнение (4)), хотя влияние этого фактора значительно меньше других.

Положительное влияние увеличения концентрации воды в разделяемой смеси природных соединений (X_1), очевидно, связано с переходом в жидкую фазу твердых водорастворимых компонентов и уменьшением мицеллообразования при снижении концентрации различного рода поверхностно активных веществ. При возрастании температуры (X_2) в органический растворитель начинают переходить воскообразные соединения, растворимость которых в последнем при нормальных условиях крайне мала. Таким образом, полученные зависимости соответствуют физическому смыслу взаимодействий между компонентами экстракционной системы.

Уравнения (2) и (3), описывающие зависимость емкости экстрагента и коэффициента распределения в процессе экстракции от факторов, характеризующих экстракционную систему, были получены на основании экспериментов с одноступенчатой экстракцией. Поэтому представляло интерес сопоставление расчетных данных с экспериментальными данными от многоступенчатого процесса. Для этого была проведена экспериментальная имитация трехступенчатого процесса экстракции с перекрестным током [4]. Состав экстракционной системы задан факторами X_1 = 60 %, X_2 = 70 °С, X_3 = 2 кг/кг. После проведения 3 циклов определены концентрация извлекаемых компонентов в экстрагенте Y_1 и значения коэффициента распределения Y_2. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по фракционированию экстрактивных веществ древесной зелени, приведенное в табл. 3, подтвердило справедливость уравнений (2) и (3) для многоступенчатого процесса. Это позволило перейти к решению задачи определения области оптимальных условий экстракционного разделения смеси природных

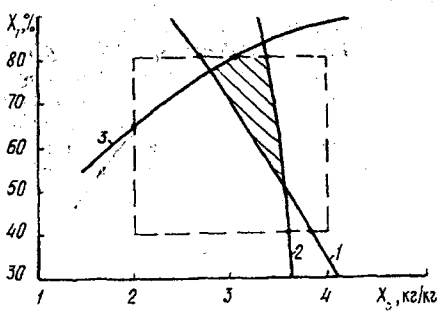
Таблица 3

Характеристики процесса	Значение характеристик для данных	
	экспериментальных	расчетных
Факторы:		
X_1, %	50	50
X_2, °С	70	70
X_3, кг/кг	2	2
Отклики:		
Y_1, кг/м³	29	26
Y_2	2,9	3,0

соединений, извлекаемых из древесной зелени хвойных пород гидрофильным растворителем (спиртом), на бензино- и водорастворимые фракции.

Задача сформулирована следующим образом: найти пределы оптимальных значений факторов X_1 и X_3 при условии, что $Y_1 > 30$ кг/м³, $Y_2 > 3$, $Y_3 > 15$ % и 40 % $< X_1 <$ 80 %, 2 кг/кг $< X_3 <$ 4 кг/кг, $X_2 = 70$ °С, поскольку емкость экстрагента, как указывалось выше, возрастает с повышением температуры экстрагирования и поиск оптимальных условий целесообразен лишь при температурах, близких к температурам кипения растворителя.

Для выявления оптимальных условий был выбран графический метод. На рисунке представлены кривые, соответствующие постоянным значениям Y_1, Y_2 и Y_3, полученным в результате анализа уравнений (2) – (4). При этом искомая область (заштрихованная часть рисунка) параметров процесса определена приведенными выше неравенствами и представляет собой пересечение множеств допустимых значений по каждому ограничению. Как видно из рисунка, оптимальные условия экстракционного процесса разделения в системе углеводородный растворитель–природные соединения–вода с учетом материального баланса конкретного процесса находятся в пределах изменения концентрации воды во фракционируемой смеси от 50 до 80 % мас., модуле процесса от 2,5 до 3,5 кг/кг и температуре 70 °С.



Область оптимальных условий экстракционного разделения смеси природных соединений из хвойной древесной зелени: *1* – $Y_1 = 30$ кг/м³; *2* – $Y_2 = 3$; *3* – $Y_3 = 15$ %

Выводы

1. Получены количественные зависимости селективности, растворяющей способности экстрагента, а также суммарного выхода экстрактивных веществ от характеризующих состав экстракционной системы технологических параметров процесса разделения природных соединений из хвойной древесной зелени.

2. Показано, что уравнения, описывающие зависимость растворяющей способности и селективности экстрагента, которые получены на основании экспериментальных данных одноступенчатой экстракции, пригодны для расчета этих показателей при многоступенчатом процессе.

3. Графическим методом определены оптимальные параметры экстракционного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. - Л.; М., 1962. - 340 с. [2]. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.: Высш. шк., 1985. - 327 с. [3]. Исследование кинетических закономерностей процесса извлечения биологически активных веществ из древесной зелени / С.Н. Васильев, В.И. Рощин, Р.Ш. Абиев и др. // Лесн. журн. - 1995. - № 5 - 6.- С. 44 - 47.- (Изв. высш. учеб. заведений) [4]. Трейбал Р. Жидкостная экстракция.- М.: Химия, 1966. - 740 с.

Поступила 15 апреля 1996 г.

УДК 547.992.3

Л.В. МАЙЕР, К.Г. БОГОЛИЦЫН

Архангельский государственный технический университет

Майер Людмила Владимировна родилась в 1958 г., окончила в 1980 г. Архангельский лесотехнический институт, научный сотрудник Института химии и химической технологии при Архангельском государственном техническом университете. Имеет 12 печатных работ в области исследования физико-химических свойств лигнина.

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Института химии и химической технологии при АГТУ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ ЛИСТВЕННОГО СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Определены среднемассовые молекулярные массы лиственного сульфатного лигнина в органических растворителях для широкого диапазона частоты вращения ротора центрифуги.

The medium-mass molecular masses of hardwood lignin in organic solvents for a wide range of rotor's turning freguency of the centrifuge have been determined.

Применение транспортных методов (седиментация, диффузия, вискозиметрия) в физикохимии природных полимеров позволяет определять их молекулярно-массовые характеристики с высокой степенью точности.

При исследовании лигнина используют растворители, отличающиеся мерой термодинамического сродства к нему [2] и электродонорно-акцепторными свойствами [3]. Так как ассоциация и сольватация в этих растворителях протекают по-разному, то различие конформационных процессов обусловливает расхождение значений определяемых молекулярных масс (ММ).

Характеристики наиболее часто применяемых органических растворителей лигнина приведены в табл. 1. Все они относятся к «хорошим» растворителям, параметр Гильдебранда которых находится в оптимальном диапазоне 10...12 $(кал/см^3)^{0,5}$ [1]. Согласно обнаруженной ранее [4] закономерности, при взаимодействии лигнина с полярными растворителями значения энтальпии взаимодействия $H_{вз}$ по абсолютной величине возрастают в ряду: ацетон < диоксан < диметилформамид (ДМФА) < пиридин < этилендиамин. В практике аналитического центрифугирования для определения среднемассовой молекулярной массы M_W лигнина применяют пиридин (частота вращения ротора

Таблица 1

Растворитель	n_D	η, сП	ε	δ	DN_{SbCl}	$-\Delta H_{вз}$, кДж/кг
Диметилсульфоксид	1,477	2,473	45,0	12,0...13,0	29,8	102,6
Диметилформамид	1,427	0,796	36,7	9,9	26,6	118,5
Метилцеллозольв	1,402	0,975	16,0	10,8	-	-
Диоксан	1,422	1,310	2,2	10,0	-	-
Пиридин	1,509	0,974	12,3	10,8	33,1	119,6

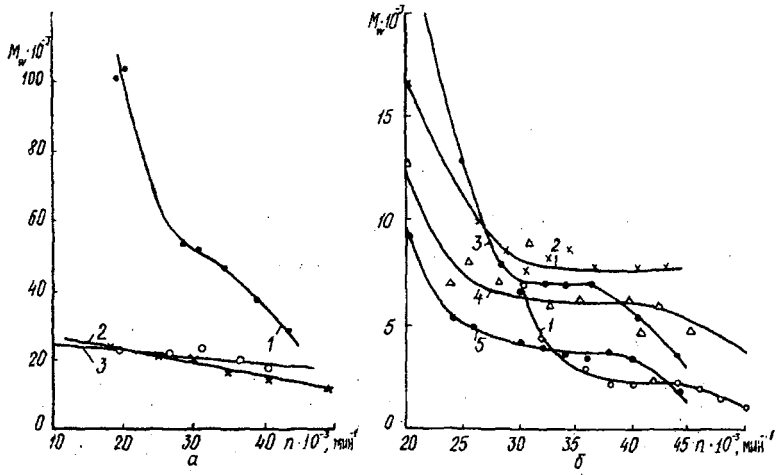
Примечание. n_D – показатель преломления; η – вязкость; ε – диэлектрическая проницаемость; δ – параметр Гильдебранда; DN_{SbCl} – донорное число; $-\Delta H_{вз}$ – энтальпия взаимодействия.

Таблица 2

Растворитель	Инкремент показателя преломления, $см^3/г$	Удельный парциальный объем, $г/см^3$
Диметилсульфоксид	0,1934	0,713
Диметилформамид	0,2056	0,706
Метилцеллозольв	0,1300	0,532
Диоксан	0,2151	0,702
Пиридин	0,0668	0,644

центрифуги $n = 30 \cdot 10^3$ мин$^{-1}$). Полученные значения ММ лигнина используют для расчетов или выполнения калибровочной процедуры в альтернативных методах (визкозиметрия, хроматография) с различными органическими растворителями. Следовательно, необходимо учитывать, как будут отличаться значения ММ лигнина, определенные на ультрацентрифуге в пиридине, от значений, полученных в других растворителях.

Для выполнения этой задачи исследовали скоростные зависимости среднемассовой молекулярной массы лиственного сульфатного лигнина (ЛСЛ) в традиционно применяемых органических растворителях (диметилсульфоксид (ДМСО), ДМФА, метилцеллозольв, диоксан, пиридин). Значения инкремента показателя преломления ЛСЛ в исследуемых растворителях и удельные парциальные объемы приведены в табл. 2. Построенные на основании экспериментальных данных графические зависимости $M_W = f(n)$ не только для ЛСЛ, но и других препаратов, в частности для диоксанлигнина березы (см. рисунок *а*), показывают, что вид кривых зависит как от вида препарата, так и от природы используемого растворителя. Следовательно, необходимо исследовать эту зависимость более подробно в максимально возможном диапазоне частоты вращения ротора. Как видно из рисунка *б*, графики зависимостей для образца ЛСЛ имеют три участка. Участок сильного уменьшения ММ при росте частоты вращения отвечает, видимо, разрушению слабо связанных ассоциатов. На всех графиках наблюдается «плато», соответствующее



Зависимость $M_W = f(n)$ для диоксанлигнина березы (*а*) и ЛСЛ (*б*) в различных растворителях: *1* – ДМСО; *2* – диоксан; *3* – пиридин; *4* – метилцеллозольв; *5* – ДМФА

оптимальному интервалу частоты вращения для ЛСЛ в данном растворителе. Дальнейшее увеличение частоты вращения нежелательно, так как это ведет к получению заниженных результатов ММ, поскольку в процессе центрифугирования искажается седиментационная диаграмма.

Выводы

1. Полидисперсность образцов лигнинов, исследуемых методом аналитического центрифугирования, является причиной сложного характера зависимости ММ от частоты вращения ротора.

2. Оптимальный интервал частоты вращения ротора при определении ММ лиственного сульфатного лигнина составляет $(28...34) \cdot 10^3$ мин$^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Особенности сольватации лигнина, лигносульфонатов, гуминовых кислот / А.П. Гурбатова, Е.П. Коновалова, Г.Б. Наумова и др. // 6-я Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Минск, 24 - 26 апр. 1990 г.: Тез. докл. - С. 236. [2]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с. [3]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г.М. Телышева, В.Г. Цветков, Г.И. Лебедева, Е.П. Коновалова // Химия древесины. - № 2. - 1987. - С.81 - 83. [4]. Hildebrand J.H., Scott R.L. The solubility of nonelectrolytes. - Reinhold, N.Y. 61950. - 378 p.

Поступила 15 мая 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 630*864

Ю.Г. ХАБАРОВ, Л.В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский государственный технический университет

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ. 1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МОДИФИКАЦИИ

Предложен механизм модификации технических лигнинов путем радикального окислительного сочетания под действием одноэлектронного мягкого окислителя – феррицианида калия.

The mechanism of modification of technical lignins has been offered through radical oxidizing combination under the influence of single-electronic mild oxidation – potassium ferricyanide.

Технические лигнины, образующиеся в процессах химической переработки древесины, представляют собой ароматические полимеры нерегулярного строения с большим набором различных функциональных групп. Практическое использование технических лигнинов часто требует усиления тех или иных свойств, введения новых функциональных групп или увеличения числа существующих. Такие процессы, являясь модификацией, приводят к изменению химической природы макромолекул.

Реакции модификации могут быть отнесены к следующим типам:

электрофильные реакции замещения водородных атомов, идущие по ароматическому ядру;

реакции свободных и этерифицированных фенольных и спиртовых гидроксильных групп;

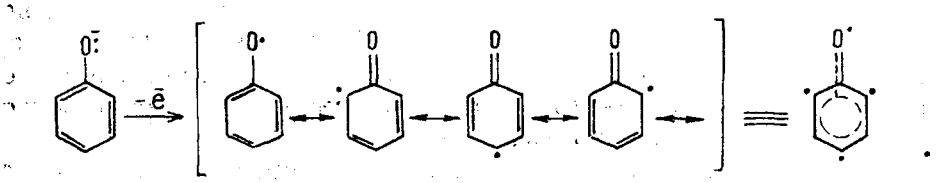
ионные и радикальные реакции боковой пропановой цепочки и др.

Значительное место среди этих реакций занимают окислительные. Окислители из-за дефицита электронной плотности относятся к электрофильным реагентам. Жесткие окислители могут вызывать сильную деструкцию макромолекул, образование большого набора разнообразных низкомолекулярных соединений. Мягкие окислители в меньшей степени проявляют деструктирующие свойства. Они упорядоченно воздействуют на определенные места в молекуле окисляемого соединения, имеющие некоторый избыток электронной плотности. По своему характеру это напоминает действие классических электрофильных реагентов в реакциях электрофильного замещения ароматических соединений. Среди таких окислителей выделяется феррицианид калия (ФЦК) – одноэлектронный окислитель, окисленная и восстановленная формы которого устойчивы и хорошо растворимы как в кислой, так и щелочной средах. Он довольно легко регенерируется.

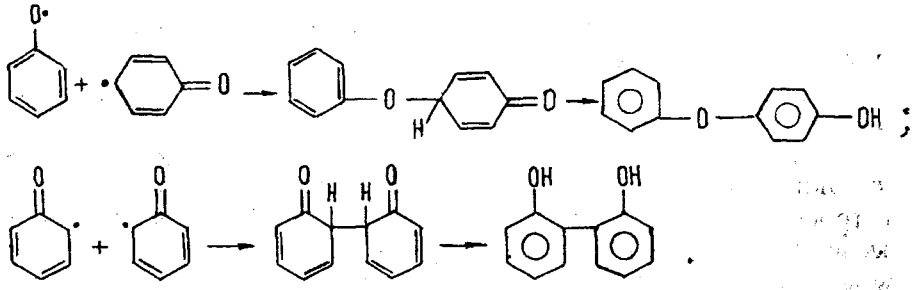
Благодаря такому уникальному набору свойств ФЦК широко применяют в химии в качестве окислителя. Он является предметом многих исследований [3–6, 8, 16–18].

Механизм действия феррицианида калия изучен в основном на низкомолекулярных фенольных соединениях. Предполагается [9–14], что его действие как окислителя заключается в следующем.

В щелочной среде под действием ФЦК феноксильный анион отдает один электрон, при этом образуется феноксильный радикал, в котором неспаренный электрон делокализован за счет сопряжения с ароматическим ядром:



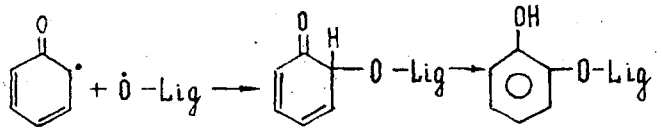
Свободные радикалы являются реакционноспособными интермедиатами, которые взаимодействуют друг с другом с образованием молекул. В зависимости от того, какими атомами с неспаренным электроном происходит столкновение свободных радикалов, возможно образование новых углерод-углеродных или простых эфирных связей. При этом на соотношение углерод-углеродных и простых эфирных связей будет влиять структура образующегося свободного радикала, его стабильность:



Следовательно, в результате одноэлектронного окисления происходит усложнение молекулы окисляемого соединения, образуется не один продукт, а несколько.

Однако этими процессами механизм реакции не ограничивается. Можно предположить, что первоначальным актом реакции окисления является образование комплекса, дальнейшее преобразование которого и приводит к появлению свободного радикала. Как полимер ароматической фенольной природы, лигнин под действием ФЦК должен вести себя аналогично.

Особенно интересным представляется проведение одноэлектронного окисления смеси лигнина и фенола. В этом случае должно происходить радикальное перекрестное сочетание. Можно ожидать, что к макромолекулам лигнина будут присоединяться фенольные структуры. Это приведет к изменению его химической природы, реакционной способности. В макромолекулах появятся новые структурные фрагменты:



Такое перекрестное радикальное сочетание ранее было отмечено нами для систем лигнин–сульфид натрия [7], лигнин–сульфит натрия [15], фенольные соединения–сульфид натрия [2]. Следовательно, о реакции радикального окислительного сочетания можно говорить как о достаточно общей химической реакции.

Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные не позволяют в полной мере представить происходящие в ходе реакции процессы. В них не рассмотрено влияние многих важных для контроля за процессом окисления факторов. Поэтому в данной работе нами на основе представлений современной органической химии предложена гипотеза о механизме радикального окислительного сочетания под действием ФЦК и сделана попытка представить некоторые аспекты хода реакции. Решение этих вопросов вытекает из рассмотрения влияния отдельных факторов радикального сочетания.

В качестве факторов радикального окислительного сочетания выступают расходы щелочи и окислителя, концентрации реагентов, свойства растворителя, температура, электронное строение окисляемого соединения.

Рассмотрим влияние этих факторов на исход реакции радикального окислительного сочетания.

Строение фенола. В молекуле фенола одна из неподеленных электронных пар кислорода за счет +М-эффекта участвует в сопряжении с π-электронами ароматического ядра, что приводит к дефициту электронной плотности на атоме кислорода. Из-за этого фактора одноэлектронное окисление в кислой среде затруднено и может быть осуществлено только в щелочной среде. Ионизация фенольной гидроксильной группы способствует уменьшению дефицита электронной плотности, т. е. облегчению действия окислительного реагента.

Если в молекуле фенола имеется еще какой-либо заместитель, то он оказывает влияние на распределение электронной плотности в молекуле, что в свою очередь приводит к изменению поведения фенольного соединения в реакции одноэлектронного окисления. Все заместители по своему действию подразделяются на электронодонорные и электроноакцепторные.

Электроноакцепторные группы смещают электронную плотность с бензольного кольца на себя, это усиливает сопряжение неподеленной электронной пары атома кислорода ОН-группы. Значительный дефицит электронной плотности на атоме кислорода является препятствием для действия окислителя.

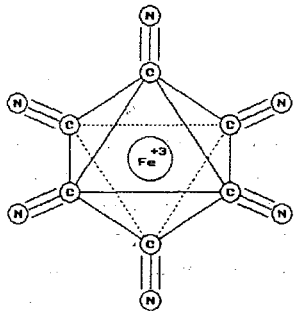
Электронодонорные заместители, подавая электронную плотность на ароматическое ядро, уменьшают степень сопряжения неподеленной электронной пары ОН-группы с бензольным кольцом. Дефицит электронной плотности на нем будет снижен. Результат действия электронодонорного заместителя – ускорение одноэлектронного окисления.

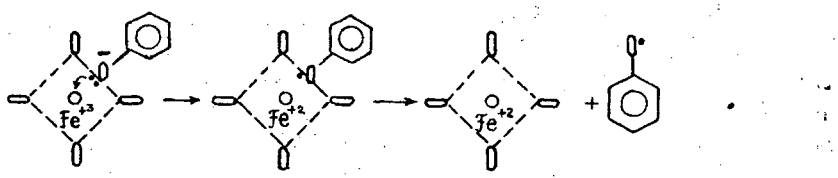
В целом результирующее действие заместителя, по-видимому, определяется электронодонорными или электроноакцепторными свойствами.

Легкость образования и стабильность свободных радикалов зависят от возможности эффективной делокализации неспаренного электрона, компенсации дефицита электронной плотности, которая связана с действием одноэлектронного окислителя. Кроме того, на стабильность свободного радикала может сказываться местоположение и пространственное строение заместителей, связанных с ароматическим ядром. Если в молекуле фенола в *о-* и *п*-положениях имеются массивные радикалы, то стерические условия для их взаимодействия неблагоприятны. Такие радикалы очень устойчивы и способны существовать продолжительное время [4]. Существенным моментом, определяющим стабильность радикала, является их местоположение. Если радикалы находятся в *о-* или *п*-положениях, то это создает благоприятные условия для сопряжения неспаренного электрона, π-электронов ароматического ядра и радикалов.

В литературе не обсуждался вопрос о моменте собственно передачи электрона от окисляемого соединения феррицианидному аниону. На наш взгляд, этот процесс во многом определяется строением аниона феррицианида и, по-видимому, происходит следующим образом.

Феррицианидный анион имеет октаэдрическое строение [15]. Так как в большинстве реакций окисления октаэдрическое строение сохраняется и у восстановленной формы– ферроцианидного аниона, то передача электрона в ходе взаимодействия его с фенолом будет осуществляться через центр одной из боковых граней октаэдра. Наиболее благоприятным расположением фенольного аниона по отношению к боковой грани является перпендикулярное. В этом случае силы отталкивания между цианидными лигандами и окисляемым соединением минимальны. После отдачи электрона электронейтральный феноксильный радикал легко покидает ферроцианидный октаэдрический анион. Орбиталь неспаренного электрона перпендикулярна плоскости ароматического кольца, и поэтому взаимодействие двух свободных радикалов проходит через стадию их сближения в параллельных плоскостях. В какой-то момент сближения образуется новая ковалентная связь, и структура напоминает «сандвич». В дальнейшем она изменяется в соответствии с состоянием гибридизации атомов:





Концентрация основания. Известно, что увеличение щелочности среды способствует протеканию реакции окисления ФЦК. Действие этого фактора связано с тем, что происходит более сильная ионизация фенольных гидроксильных групп. Равновесие реакции диссоциации сдвигается вправо. На первый взгляд имеется некоторое противоречие в действии увеличения концентрации основания на процесс радикального окислительного сочетания. Взаимодействие фенолят-аниона с феррицианидным анионом должно быть затруднено из-за электростатического отталкивания. В феноксильном анионе неподеленная электронная пара атома кислорода сильнее участвует в сопряжении с ароматическим ядром, в результате этого избыток π-электронной плотности снижается, что облегчает взаимодействие с окислителем. Кроме того, в неионизованной форме атом водорода фенольной гидроксильной группы может создавать препятствие для подхода к атому кислорода массивного иона окислителя.

Концентрация окисляемого соединения. Влияние этого фактора определяется вероятностью столкновения активных свободных радикалов. При больших концентрациях окисляемого вещества возрастает вероятность столкновения радикала с другим радикалом или молекулой, что должно приводить к увеличению молекулярной массы

соединения. При малых концентрациях вероятность межмолекулярных столкновений уменьшается и возрастает роль внутримолекулярных перегруппировок, приводящих к образованию стабилизированных продуктов.

Скорость добавления окислителя. Влияние этого фактора можно рассмотреть на двух предельных вариантах. В первом случае окислитель добавляется практически мгновенно. При этом в растворе образуется очень большое число свободных радикалов, наиболее вероятным процессом будет столкновение двух радикалов с образованием новых углерод-углеродных или простых эфирных связей. Во втором случае окислитель добавляется очень медленно. При этом концентрация активных свободных радикалов невелика, однако из-за большой реакционной способности свободные радикалы будут вступать в реакции с другими молекулами реагентов или во внутримолекулярные перегруппировки. Кроме того, компенсация неспаренного электрона может наступать и в результате взаимодействия с молекулами растворителя.

Температура. Влияние этого фактора не нашло в литературе, на наш взгляд, достаточно обоснованного объяснения. Отмечено, в частности, что максимальный выход димера при окислении *п*-ксилола ФЦК получен при температуре –30 °С, при повышенных температурах образования димера практически не происходит [13]. Авторы попытались объяснить этот эффект обратимостью образования и гомолитического расщепления углерод-углеродной связи. С этим трудно согласиться, если принять во внимание, что энергия углерод-углеродной связи достаточно велика. Объяснение такому влиянию температуры может быть найдено в изменении диэлектрической проницаемости среды при нагревании. Известно, что при высоких температурах диэлектрическая проницаемость быстро падает. Это приводит к уменьшению степени ионизации фенольных гидроксилов и, как следствие, снижению скорости реакции одноэлектронного окисления. Кроме того, возможным представляется также и такое объяснение: так как при низких температурах вода сохраняет микрокристаллическую структуру, которая разрушается при нагревании, то при большой концентрации микрокристаллитов реальная концентрация реагентов в межкристаллитных зонах будет значительно больше средней во всем объеме раствора; в таких условиях скорость реакции возрастает. При термическом разрушении микрокристаллитов состав реакционной смеси выравнивается по объему, концентрация реагентов уменьшается и скорость реакции падает. По-видимому, оба эти эффекта необходимо учитывать при объяснении влияния температуры на ход реакции окислительного сочетания.

Таким образом, в данной работе нами выдвинуты новые теоретические представления о действии ФЦК как мягкого одноэлектронного окислителя в реакциях с фенольными соединениями.

В дальнейших сообщениях будут приведены результаты исследований, направленных на экспериментальную проверку высказанных

выше представлений о процессах, происходящих при окислительном сочетании фенольных соединений под действием мягкого одноэлектронного окислителя – феррицианида калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. А.с. 833979 СССР, МКИ³ С 07 G 1/00. Способ получения водорастворимого сульфированного лигнина / Ю.Г. Хабаров (СССР). - № 2782474 / 23 – 04; Заявлено 19.07.79; Опубл. 30.05.81, Бюл. № 20 // Открытия. Изобретения. - 1981. - № 20. - С. 105. [2]. А.с. 1678873 СССР, МКИ⁵ С 22 В 3/24; С 22 В 11/00, Способ извлечения серебра из растворов / Ю.Г. Хабаров, Л.М. Софрыгина (СССР). - № 4752942/02; Заявлено 25.10.89; Опубл. 23.09.91, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения. - 1991. - № 35. - С. 97. [3]. Берка А., Вулгерин Я., Зыка Я. Новые ред-окс-методы в аналитической химии. - М.: Мир, 1968. - 318 с. [4]. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. - М.: Мир, 1977. - 606 с. [5]. Терни Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. - М.: Мир, 1968. - 238 с. [6]. Уотерс У. Механизмы окисления органических соединений. - М.: Мир, 1966. - 160 с. [7]. Хабаров Ю.Г. и др. О взаимодействии некоторых модельных веществ и лигнина с феррицианидом калия в присутствии сульфида натрия // Лесн. журн. - 1979. - № 1. - С. 77 - 79. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. Обратимая рекомбинация радикалов // Успехи химии. - 1980. - Т.49, вып. 10. - С. 1990 - 2031. [9]. Cook C.D., Kuhn D.A., Fianu P. Oxydation of hindered phenols. IY. Stable phenoxy radikals // J. Amer. Chem. Soc. - 1956. - Vol.78. - P. 2002 - 2005. [10]. Cook C.D., Nash N.G., Flanagan H.R. Oxydation of hindered phenols. III. The reearrangement of the 2, 6-di-t-butyl-4-methyl-phenoxy radical // J. Amer. Chem. Soc. - 1955. - Vol.77, N 7. - P. 1783 - 1785. [11]. Cook C.D., Woodworth R.S. Oxydation of hindered phenols. II. The 2, 4, 6-tri-t-butylphenoxy radical // J. Amer. Chem. Soc. - 1953. - Vol. 75, N 24. - P. 6322 - 6324. [12]. Haynes C.G., Turner A.H., Waters W.A. The oxydation of monohyfric phenols by alkaline ferricyanide // J. Chem. Cos. - 1956. - P. 2823 - 2831. [13]. Muller E., Ley K., Kiedaisch W. Uber ein stabiles Sauerstoffradical, das 2, 4, 6-tri--t-butyl-phenoxyl-(1). II. Weitere Herstellungs-methoden und Lebensdauer des Aroxyls // Chem. Ber. - 1954. - Jg. 87, N 10. - S.1605 - 1616. [14]. Muller E., Ley K., Kiedaisch W. Uber ein stabiles Sauerstoffradical, das 2,4,6-tri--t-butyl-phenoxyl-(1). I. Mitteil // Chem. Ber. - 1954. - Jg. 87, N 6. - S. 922 - 934. [15]. Nakagawa I., Shimanouchi T. Infrared spectroscopic study on the co-ordination bond. II.Infrared spectra of octaedral metal cyanide complexes // Spectrochimica Acta. - 1962. - Vol.18. - P.101 - 113. [16]. Sant B.R., Sant S.B. Quantitative oxidations by potassium ferricyanide // Talanta. - 1960. - Vol.3. - P.261 - 271. [17]. Scott A.I. Oxidative coupling of phenolic compounds // Quarterly Yeviews. - 1965. - Vol. 19, N 1. - P. 1 - 35. [18]. Thyagarajan B.S. Oxidations by ferricyanide // Chem. Rev. - 1958. - Vol. 58. - P. 439 - 460.

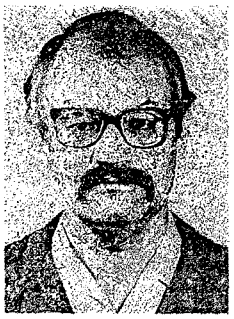
Поступила 4 июля 1997 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

УДК 630*813.11

А.Ф. ГОГОТОВ, А.Н. ЗАКАЗОВ, В.А. БАБКИН

Отдел химии древесины Иркутского института органической химии СО РАН



Гоготов Алексей Федорович родился в 1949 г., окончил в 1973 г. Иркутский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории делигнификации древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет 75 печатных трудов в области химии лигнина и древесины.

Заказов Александр Николаевич родился в 1956 г., окончил в 1978 г. Иркутский государственный университет, кандидат химических наук, заведующий лабораторией делигнификации древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет более 60 печатных трудов в области химии древесины.

Бабкин Василий Анатольевич родился в 1941 г., окончил в 1968 г. Иркутский государственный университет, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии древесины Иркутского института органической химии СО РАН. Имеет свыше 300 печатных трудов в области химии древесины.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА С БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ЛИГНИНА И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложены методики дифференциации структурных фрагментов лигнина типа конифериl(синапил)альдегидных единиц со свободным и этерифицированным фенольными гидроксилами и определения содержания древесных масс в бумажных композициях.

Methods of differentiation of lignin structural fragments of the coniferyl(sinapile)aldehyde units with free and esterified phenolic hydroxyls have been suggested, as well as methods of content determination of wood pulp in paper compositions.

В химии лигнина известен ряд реакций, сопровождающихся образованием новых хромофоров и потому называемых цветными [13]. Таких реакций на сегодня описано около 100. К наиболее изученным цветным реакциям лигнина относятся реакции с солями диазония [6, 12, 15, 18], метиленактивными соединениями (МАС) [4], в частности с барбитуровой кислотой (БК) [8, 10], а также с ароматическими аминами [4, 5] и рядом неорганических реагентов, например феррицианидом калия [1, 11, 16]. Однако эти реакции в большинстве своем имеют качественный характер. В последние годы изучение превращений образующихся хромофоров, в первую очередь их кислотно-основной таутомерии, позволило предложить ряд аналитических методик для исследования лигнина и лигноцеллюлозных материалов [2, 3, 6, 7, 9, 14].

В настоящем сообщении приведены результаты спектрофотометрического титрования лигнина барбитуровой кислотой и изложена методика анализа бумажных композиций с использованием реакции лигнина с БК.

Продукты конденсации лигнина с БК получали, смешивая исходные компоненты в присутствии кислого катализатора (чаще всего HCl) и растворителя (диоксан) при нагревании на водяной бане (расчет производили в молях БК на 1 г лигнина (Л)). После реакции раствор продукта конденсации подвергали фотометрированию относительно исходного лигнина при различных pH на спектрофотометре «Specord M40».

Реакцию БК с лигноцеллюлозными материалами осуществляли следующим образом. Навеску лигноцеллюлозного материала (древесная масса, смесь древесной массы и беленой целлюлозы, бумажная композиция и т. п.) массой 1 г абс. сухого вещества, взятую с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$, замачивали в минимальном объеме дистиллированной воды, хорошо перемешивали до однородного состояния и заливали раствором БК определенной концентрации в количестве 50 мл. Суспензию подкисляли до pH 3...4, нагревали до кипения и кипятили под часовым стеклом в течение 15...20 мин. После этого суспензию охлаждали и готовили отливку окрашенного лигноцеллюлозного материала, которую промывали водой, сушили и анализировали. Спектры поглощения и отражения снимали на спектрофотометре «Specord M40». Древесные массы получали размолом соответствующей древесины на дисковой мельнице с последующим домолом на целлюлозоразмольном аппарате до степени помола 60 °ШР.

Ранее установлено [8], что при реакции БК с органосольвентным лигнином, древесной массой и щепой появляется яркая желто-оранжевая окраска. При взаимодействии сульфатного и натронного щелочных лигнинов, лигносульфонатов, нитрозолигносульфонатов,

Таблица 1

Характеристики барбитуратов препаратов лигнина

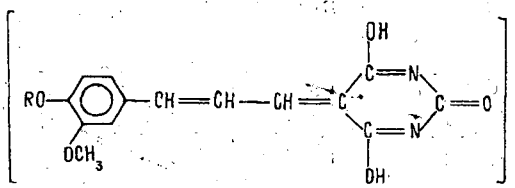
Препарат	Длина волны максимумов поглощения, нм	
	λ_1	λ_2
Диоксанлигнин осины	420	606
Диоксанлигнин ели	434	588
Органосольвентный (спирто-вый) лигнин осины	454	592
Лигнин автогидролиза осины	373	588

активированного щелочью гидролизного лигнина изменения окраски препаратов не наблюдается.

В обзоре [17] отмечается, что среди хромофоров лигнина 10...20 % абсорбции света в области 457 нм приходится на конифериловый альдегид, дающий желтое окрашивание, хотя содержание конифериальдегидных единиц в природном лигнине не превышает 3...4 %. Авторы [4], описывая реакцию лигнина с метиленактивными соединениями, приводят в качестве основной реакции взаимодействие конифери лового альдегида с различными МАС, в том числе с барбитуровой кислотой.

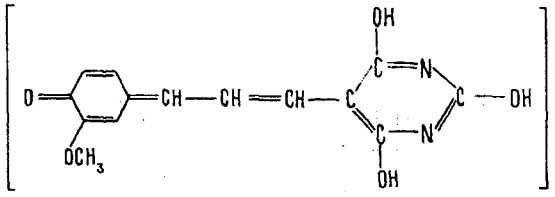
Полученные нами результаты показывают, что кроме диоксанлигнина осины с БК реагируют диоксанлигнин ели, органосольвентный лигнин осины, выделенный водно-этанольной смесью при кислом катализе, а также лигнин осины, подвергнутой автогидролизу с последующим выделением диоксан-водной (9 : 1) смесью (табл.1).

Приведенные в табл. 1 данные с учетом [4, 8] позволяют предположить, что λ_1 соответствует поглощению хромофора



где R = H, Alk;

а λ_2 – поглощению резонансного таутомерного хромофора



Поскольку отмеченные хромофоры существенно различаются положениями максимумов поглощения, было проведено титрование органосольвентного лигнина осины барбитуровой кислотой и последующее фотометрирование продукта конденсации при pH 1 (λ_1) и pH 12 (λ_2) с учетом предположения, что таким образом можно найти точки насыщения и по расходу БК (в ммолях/1 г Л) в этих точках определить количество альдегидных групп, сопряженных со структурными ароматическими фрагментами.

Кривые титрования «спиртового» лигнина при pH 1 и pH 12 (рис. 1) подтверждают правильность вышеуказанного предположения.

Установлено, что при pH 1 определяется общее содержание сопряженных альдегидных групп в препаратах, а при pH 12 – только та доля от их общего количества, которая соответствует резонансным структурам, образующимся в щелочной среде при наличии неэтерифицированного фенольного гидроксила в титруемом фрагменте. Характер кривой титрования лигнина барбитуровой кислотой в обоих случаях аналогичен кривым титрования солями диазония [9], т. е. на кривой присутствует излом прямолинейной зависимости, соответствующий точке насыщения, что и представляет собой искомую аналитическую характеристику препарата лигнина.

Результаты титрования показывают, что содержание C сопряженных альдегидных групп в анализируемом препарате составляет примерно 0,1 ммоль БК/1 г Л, причем $[C_{\lambda_1}]>[C_{\lambda_2}]$, что закономерно, поскольку при pH 1 фиксируется сумма фенольных (R = H) и нефенольных (R = Alk) фрагментов, а при pH 12 – только фенольные фрагменты.

Таким образом, показана возможность использования реакции лигнина с БК для его структурно-функционального анализа.

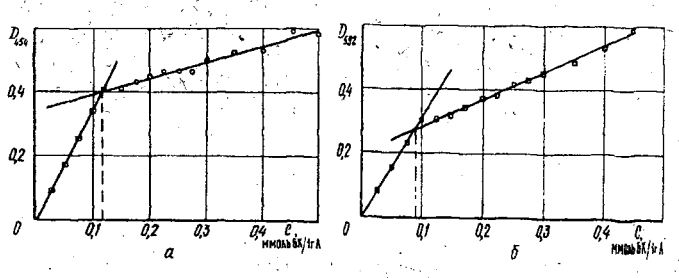


Рис. 1. Кривая титрования органосольвентного лигнина при pH 1 (*а*) и pH 12 (*б*)

Выше отмечалось, что исследуемая реакция применима и к лигнинам лигноцеллюлозных материалов (ТММ, ХТММ, ДДМ и др.), так как сопровождается интенсивным окрашиванием последних после обработки их барбитуровыми кислотами.

Как известно, многие виды бумаги представляют собой не чистую беленую целлюлозу, а различные по процентному содержанию композиции из целлюлозы и древесных масс. Экспериментом было установлено, что беленая сульфатная целлюлоза практически не взаимодействует с БК. Эти различия в поведении компонентов бумажной композиции в реакции с БК были использованы для разработки методики анализа бумаг на содержание в них древесных масс. Исследуемые образцы, содержащие древесную массу (ТММ) и сульфатную целлюлозу в различных соотношениях, тщательно размалывали для придания их волокнам большей однородности.

На следующем этапе была установлена минимальная концентрация БК, при превышении которой не происходит увеличения интенсивности окраски древесной массы. Для определения оптимальной концентрации было исследовано несколько образцов различных древесных масс (рис. 2). Полученные результаты показывают, что расход БК в количестве 2,0...2,5 % от массы навески лигноцеллюлозного материала оказывается достаточным для насыщения.

Экспериментально установлены следующие оптимальные условия обработки лигноволокнистых композиций барбитуровой кислотой: расход БК 2,0...2,5 %; pH 3...4; температура 70 °С; продолжительность 15...20 мин.

Следующей стадией исследования являлась обработка избытком БК серии композиций, состоящих из беленой целлюлозы и древесной массы. Количество целлюлозы измененяли от 0 до 100 % с шагом 10 %, древесной массы – от 100 до 0 % с шагом 10 %. Затем определяли коэффициент отражения R_∞ образцов в области 442 нм и по уравнению Кубелки–Мунка – относительный коэффициент поглощения

$$\left(\frac{K}{S}\right)_\lambda = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}.$$

Для исключения влияния на окраску обработанной реагентом композиции посторонних примесей и цвета исходной композиции были

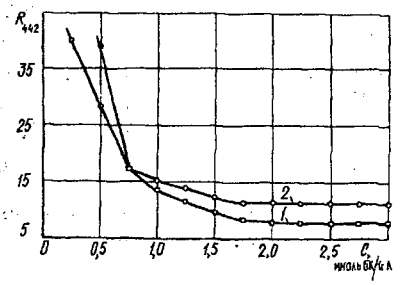


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от концентрации барбитуровой кислоты при титровании древесных масс: *1* – еловая термомеханическая масса (ТММ); *2* – осиновая ТММ

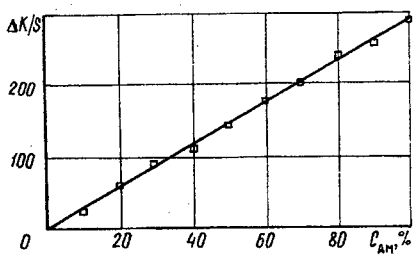


Рис. 3. Калибровочная кривая титрования барбитуровой кислотой композиции целлюлоза : древесная масса

поставлены идентичные холостые опыты, в которых получены значения показателей отражения и найдены соотношения $K/S_{необр}$. После этого построены калибровочные графики (рис. 3) в координатах $\Delta K/S = f(C_{дм})$ (где $\Delta K/S = K/S_{обр} - K/S_{необр}$; $C_{дм}$ – концентрация древесной массы).

Проведенный анализ показал наличие линейной зависимости величины $(\Delta K/S)_{442}$ от содержания древесной массы в композиции (коэффициент линейной корреляции равен 0,98).

Для проверки построенного калибровочного графика были использованы два вида бумаги: газетная (соотношение целлюлозы (Ц) и древесной массы (ДМ) равно 30 : 70); книжно-журнальная (Ц : ДМ = 50 : 50).

Полученные результаты подтверждают приемлемость предлагаемой методики для анализа бумажных композиций. Относительная ошибка определения составляет 2...3 % (табл. 2), что позволяет использовать разработанную методику в заводских условиях на стандартном лабораторном оборудовании.

Обработка древесины и лигноцеллюлозных материалов барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами может выступать как самостоятельный метод модификации с целью изменения их окраски. Варьируя концентрацию БК получают образцы, окрашенные в цвета от желтого до ярко-оранжевого, (тио) БК – от розового до кирпично-красного.

Таблица 2

Результаты обработки бумажных композиций барбитуровой кислотой

Показатели	Значения показателей для бумаги	
	газетной	книжно-журнальной
$K/S_{необр}$	20,8	10,1
$K/S_{обр}$	228	151
$\Delta K/S$	207,2	140,9
$C_{дм}$, % масс.	69,2	51,5

Примечание. Условия обработки: температура 70 °С; продолжительность 20 мин.

Таким образом, нами установлено следующее:

1) высокая селективность цветных реакций лигнина с барбитуровой кислотой является основой для разработки новых методик анализа лигнина и лигнинсодержащих материалов;

2) в реакцию с барбитуровой кислотой вступают только мало измененные в процессе выделения лигнины и лигнины лигноцеллюлозных материалов, основные виды технических лигнинов (сульфатный, лигносульфонаты, гидролизный) с барбитуровой кислотой не взаимодействуют;

3) наличие кислотно-основной таутомерии барбитуратов лигнина позволяет проводить структурно-функциональную дифференциацию фрагментов лигнина с количественной их оценкой, т. е. определять содержание кониферил(синапил)альдегидных фрагментов в лигнинах со свободным и этерифицированным фенольными гидроксилами;

4) предложена экспрессная методика количественного анализа бумажных композиций на содержание в них лигнинсодержащих древесных масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. А.с. 580265 СССР, МКИ² D 21 C 3/02. Способ определения лигнина в растворах химической переработки целлюлозосодержащих материалов / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин (СССР). - № 2359171/29–12; Заявлено 13.05.76; Опубл. 15.11.77, Бюл. № 42 // Открытия. Изобретения. - 1977. - № 42. - С.72. [2]. А.с. 1223098 СССР, МКИ⁴ G 01 N 21/78. Способ определения содержания неконденсированных фенольных единиц в лигнинах / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская, Н.М. Бородина, С.А. Стрельская (СССР). - № 3813564/23–04 ; Заявлено 20.07. 84; Опубл. 07.04.86, Бюл. № 13 // Открытия. Изобретения. - 1986. - № 13. - С.181. [3]. А.с. 1269008 СССР, МКИ⁴ G 01 N 21/78. Способ определения состава смесей лигнинов / А.Ф. Гоготов, И.М. Лужанская (СССР). - № 3847507/23–04; Заявлено 22.01.85; Опубл. 07.11.86, Бюл. № 41 // Открытия. Изобретения. - 1986. - № 41. - С. 177. [4]. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Цветные реакции лигнифицированных материалов // Химия лигнина. - М.: Лесн. пром-сть, 1964. - С. 45 - 79. [5]. Ванаг Г.Я. Лигнин как реактив на амины // Журнал аналитической химии. - 1950. - Т. 5, № 2. - С. 110 - 118. [6]. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. I. Хинонгидразонная таутомерия азолигнинов // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С.66 - 69. [7]. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Использование реакции лигнина с метиленактивными соединениями для анализа лигноцеллюлозных материалов // Тез. докл. междунар. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1992. - С.108 - 109. [8]. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. О взаимодействии лигнина с метиленактивными соединениями // Химия древесины. - 1992. - № 2 - 3 . - С. 44 - 46. [9]. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Новая методика анализа лигнина // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 110 - 111. [10]. Заказов А.Н., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. Исследование реакции лигнина с метиленактивными соединениями // Тез. докл. 6-й Межреспубл. школы-семинара «Исследования в области химии древесины». - Рига, 1991. - С. 22. [11]. Комаров Е.В., Хабаров Ю.Г.,

Прокшин Г.Ф. Изучение кинетики реакции взаимодействия сульфатного лигнина с феррицианидом калия // Лесн. журн. - 1984. - № 4. - С. 99 - 102. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Крошилова Т.М., Никитин В.М. Реакции азосочетания сульфатного лигнина с диазотированными нитроанилинами и сульфаниловой кислотой. Сообщение 3 // Лесн. журн. - 1965. - № 4. - С. 140 - 145. - (Изв. высш. учеб. заведений). [13]. Лебедев К.К. Цветные реакции и гетерогенность одревеснения // Сб. тр. ЦНИЛХИ. - Горький, 1965. - Вып. 16. - С. 36 - 52. [14]. Лужанская И.М. Кинетика ингибированного окисления древесины в условиях щелочной варки с предгидролизом: Дис....канд. хим. наук. - Л., 1989. - 185 с. [15]. Никитин В.М. Реакции ароматических диазосоединений с лигнинами // Докл. АН СССР. - 1965. - Т.160, № 2. - С. 359 - 363. [16]. Хабаров Ю.Г., Боховкин И.М., Прокшин Г.Ф. Комплексообразование при взаимодействии феррицианида калия с сульфатными лигнинами // Лесн. журн. - 1979. - № 5. - С. 76 - 80. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Чудаков М.И. Хромофоры компонентов древесины // Химия древесины. - 1978. - № 2. - С.1-18. [18]. Forbes C.P., Psotta K. Lignosulphonate crosslinking reactions. 2. The coupling of lignosulphonate with diazonium salts // Holzforschung. - 1983. - Vol. 37, N 2. - P.101 - 106.

Поступила 16 декабря 1996 г.

УДК 674.815-41:630.824.834

В.М. БАЛАКИН, Н.И. КОРШУНОВА, С.Н. ПАЗНИКОВА

Уральская государственная лесотехническая академия

Балакин Вячеслав Михайлович родился в 1940 г., окончил в 1963 г. Уральский политехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет более 100 печатных работ в области исследования связующих и древесных композиционных материалов.

Коршунова Нина Ивановна родилась в 1940 г., окончила в 1963 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет более 50 печатных трудов в области изучения структуры и свойств карбамидных олигомеров и полимеров.

Пазникова Светлана Николаевна родилась в 1972 г., окончила в 1994 г. Уральскую государственную лесотехническую академию, аспирант кафедры технологии переработки пластических масс УГЛТА. Имеет 5 печатных работ в области создания малотоксичных карбамидоформальдегидных связующих для древесных композиционных материалов.

НОВЫЙ МОДИФИКАТОР В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

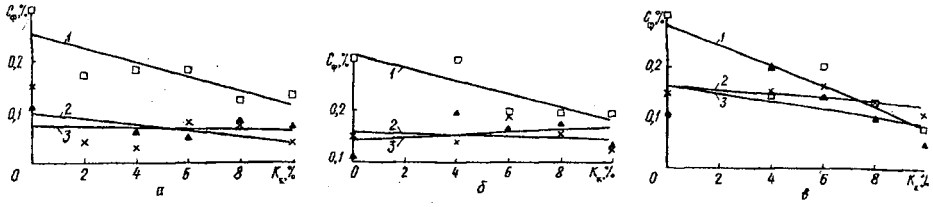
Показана возможность модификации карбамидоформальдегидных смол в процессе их синтеза реагентом ОХН (отходы производства полиэтиленполиаминов). Получены смолы с пониженным содержанием свободного формальдегида и низкотоксичные древесностружечные плиты на их основе, по своим физико-механическим свойствам относящиеся к марке П-Б.

The possibility of modification of carbamide-formaldehyde resins is shown in the process of their synthesis by OHN reagent (by-products of polyethylenepoliamines production). Resins low in free formaldehyde were produced, as well as low-toxic particle boards based on them, relative to P-B mark according to their physicomechanical properties.

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) широко применяются в качестве клеевых и связующих веществ в деревопереработке. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими типами синтетических связующих и в то же время придают древесным композиционным материалам (ДКМ) на их основе некоторые отрицательные свойства, среди которых – выделение формальдегида в процессе изготовления и эксплуатации ДКМ.

Снижение токсичности смол достигается различными приемами, в том числе введением в процессе синтеза специальных модификаторов КФС, взаимодействующих с формальдегидом и связывающих его.

Нами испытан в качестве модификатора реагент ОХН – побочный продукт производства полиэтиленполиаминов, содержащий до 85...90 % хлорида натрия и 5...10 % хлоргидратов полиэтиленполиаминов. Выбор обусловлен следующими предпосылками. Полиэтиленполиамины известны как акцепторы формальдегида и рекомендованы для



Зависимость массовой доли свободного формальдегида $C_ф$ в КФС от количества $K_к$ модификатора, введенного на первой (*а*), второй (*б*) и третьей (*в*) стадиях синтеза при различном мольном соотношении Ф : К : *1* – 1,3; *2* – 1,2; *3* – 1,1

использования при синтезе КФС [1]. Хлорид натрия входит в состав активатора BISON XL-300, применяемого в смеси с КФС марки КФ-МТ для снижения токсичности древесностружечных плит (ДСтП) [2]. Хлориды щелочных металлов, в том числе хлорид натрия, внесенный в раствор КФС, положительно влияют на смешиваемость смолы с водой, стабильность ее при хранении и на формирование пространственной структуры при отверждении КФС [3].

Реагент ОХН в количестве 2...10 % от массы первой порции карбамида вводили в условиях слабощелочной и слабокислой стадий синтеза или в процессе доконденсации (первая, вторая и третья соответственно стадии синтеза). Конечное мольное соотношение формальдегид : карбамид (Ф : К) составляло 1,3; 1,2; 1,1.

Введение реагента ОХН на всех стадиях приводит к снижению в олигомере массовой доли свободного формальдегида. Как следует из рисунка, с увеличением количества введенного модификатора прослеживается тенденция к постепенному снижению доли свободного формальдегида в смоле. Эта закономерность наблюдается при всех мольных соотношениях Ф : К. Минимальное количество свободного формальдегида в КФС отмечено при введении 8...10 % модификатора. Увеличение количества модификатора ведет также к уменьшению в КФС массовой доли метилольных групп, некоторому росту условной вязкости и продолжительности желатинизации. Смешиваемость всех образцов смол с водой при температуре 20 °С в соотношении по объему 1 : 2 полная.

На основе синтезированных образцов КФС в лабораторных условиях были изготовлены однослойные ДСтП с применением в качестве отвердителя 20 %-го хлорида аммония в количестве 1 % от абс. сухой массы КФС. Расход связующего 13 % от массы абс. сухой стружки, скорость прессования 0,4 мин/мм плиты, максимальное давление 2,5 МПа, температура плит пресса 160 °С.

Физико-механические показатели образцов ДСтП, определенные по ГОСТ 10634–88, и данные о выделении свободного формальдегида из плит по баночному методу WKI (4 ч при температуре 60 °С, йодометрический анализ водных растворов) приведены в таблице.

Олигомер	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Выделение формальдегида по WKI, мг/100 г
Соотношение Ф : К = 1,3			
КФ-0	15,2	12	34,3
КФ-0-42	15,3	19	30,1
КФ-0-62	-	-	23,4
КФ-0-82	13,8	23	19,7
КФ-0-102	-	29	10,5
КФ-0-43	18,5	13	25,9
КФ-0-63	10,1	17	19,4
КФ-0-83	23,2	30	11,8
КФ-0-103	21,7	30	9,7
Соотношение Ф : К = 1,2			
КФ-0	20,0	36	16,9
КФ-0-42	26,4	27	12,3
КФ-0-62	26,4	35	9,1
КФ-0-82	19,2	31	7,3
КФ-0-102	16,8	30	7,1
КФ-0-43	16,8	28	10,1
КФ-0-63	-	21	14,4
КФ-0-83	23,6	16	10,4
КФ-0-103	12,7	22	10,9
Соотношение Ф : К = 1,1			
КФ-0	13,0	25	12,7
КФ-0-42	10,8	20	9,9
КФ-0-62	8,9	18	9,7
КФ-0-82	9,1	24	8,2
КФ-0-102	8,8	20	5,9
КФ-0-43	15,4	19	11,2
КФ-0-63	13,2	16	9,1
КФ-0-83	10,5	18	7,5
КФ-0-103	8,4	15	5,2

В принятом обозначении (КФ-0) марок смол (независимо от мольного соотношения Ф : К) добавлен цифровой индекс, в котором первые цифры указывают на количество модификатора, последняя – на стадию синтеза.

Из представленных в таблице данных следует, что действие модифицирующей добавки аналогично снижению мольного соотношения Ф : К. Увеличение доли модификатора приводит к получению низкотоксичных ДСтП. По показателям предела прочности при статистическом изгибе и разбухания по толщине образцы ДСтП можно отнести к плитам марки П-Б.

Использование модификатора ОХН позволяет получить КФС с пониженным содержанием свободного формальдегида. Модифицированные смолы стабильны при хранении, хорошо смешиваются с водой, хорошо отверждаются. Применение в качестве модификатора вторичного продукта производства (реагента ОХН) позволяет снизить нормы расхода сырья при производстве КФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. А.с.1735312 МКИ^5 С 08 G 12/40. Способ получения модифицированной мочевиноформальдегидной смолы / В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, В.В. Глухих и др. - № 4762487/-05; Заявлено 27.11.89; Опубл. 23.05.92, Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения. - 1992. - № 19. - С. 107. [2]. Сыроежкин В.Н. Опыт применения активатора смол в производстве ДСтП // Деревообрабатывающая промышленность. - 1986. - № 2. - С. 12 - 13. [3]. Тутаева Н.Л., Белякова М.Д., Можейко Ф.Ф. Влияние хлоридов щелочных металлов на устойчивость дисперсии карбамидной смолы в воде // Изв. АН БССР. - 1990. - № 3: Серия хим. наук. - С.14 - 18.

Поступила 8 июля 1996 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

УДК 674.02

В.И. ОНЕГИН, Л.М. СОСНА

С.-Петербургская лесотехническая академия

Онегин Владимир Иванович родился в 1935 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, ректор С.-Петербургской лесотехнической академии, академик РИА. Имеет более 100 научных трудов в области древесиноведения.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

Изложены результаты работ по проектам, включенным в программу ГНТП России по второму направлению: технология, оборудование лесопиления и деревообработки; технология и оборудование мебельного производства, фанеры и плит.

Results of the work on the projects, included into GNTP programme of Russia on the second direction, are presented: technology, sawing and woodworking equipment; technology and equipment of furniture, plywood and particle boards production.

В ГНТП России «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» второе направление «Технология механической переработки древесины» включает два раздела: «Технология, оборудование лесопиления и деревообработки», «Технология и оборудование мебельного производства, фанеры и плит».

В настоящей статье приведена краткая информация о предварительных результатах выполнения работ по этим разделам.

Первый раздел содержит 11 проектов, которые направлены на решение следующих задач:

рациональное и комплексное использование сырья в лесопилении и при изготовлении столярно-строительных деталей;

повышение технического уровня оборудования и его производительности;

снижение затрат на технологическую подготовку производства пиломатериалов;

обеспечение деревянного малоэтажного домостроения методиками оценки и нормативами качества;

снижение энергозатрат при сушке древесины и разработке конструкции новых сушилок;

повышение качества сушки пиломатериалов;

создание экологически чистых препаратов для защиты древесины;

сокращение сроков создания и освоения новой техники, повышение качества технического обслуживания и ремонта;

дополнительное вовлечение в производство древесины, длительное время находившейся под водой.

Второй раздел включает 24 проекта, направленных на решение следующих задач:

осуществление выпуска малотоксичных композиционных материалов;

экономия материально-сырьевых ресурсов в производстве мебели, фанеры и плит;

создание новых экологически безопасных материалов – заменителей древесины;

создание новых методик и систем планирования и управления производством мебели;

рациональное использование древесины ценных пород;

повышение огнестойкости и биостойкости изделий из древесины;

создание принципиально новых и экологически безвредных способов производства древесно-цементных композиций;

оснащение деревообрабатывающих предприятий отечественным оборудованием для облицовывания и производства комбинированной фанеры, экологически безопасных изоляционно-отделочных плит;

повышение качества отделки изделий;

интенсификация производства конических фанерных труб;

эффективное использование отходов в производстве строительных материалов;

адаптация отечественной системы оценки качества изделий деревообработки к нормативам ведущих стран мира;

создание производства высококачественных плитных материалов для судостроения.

В АО «Научдревпром – ЦНИИМОД» создан комплект оборудования для переработки непиловочных лесоматериалов длиной от 1,0 до 4,0 м. В этот комплект входят: многопильный круглопильный станок модели ЦМЛ-5 для распиловки брусьев; обрезной станок легкого типа модели Ц2-У150; торцовочный станок модели ТСР-1.

Опытный образец станка ЦМЛ-5 прошел испытания в АО «Лесозавод № 2» (г. Архангельск). На судостроительно-судоремонтном заводе (г. Великий Устюг) освоен выпуск опытной партии станков.

Обрезной станок ЦМЛ-5 позволяет распиливать доски шириной до 300 мм, толщиной 16...50 мм. К его преимуществам следует отнести простоту конструкции, возможность эксплуатации в неотапливаемых помещениях, низкую энергоемкость. Экспериментальный образец станка изготовлен в механическом цехе АО «Научдревпром – ЦНИИМОД» и прошел испытания в АО «ДОК-2» (г. Архангельск).

Торцовочный станок маятникового типа ТСР-1 предназначен для вырезки дефектных мест в пиломатериалах. Обрабатываются доски шириной до 450 мм и толщиной 15...75 мм. Ведутся доводка и испытания станка.

Начата разработка вариантов технологических схем лесопильных цехов малой производственной мощности по выработке пиломатериалов и заготовок на базе типового и вновь созданного оборудования.

Внедрение новых технологий с применением разработанного комплекта оборудования позволит дополнительно вовлечь в переработку низкокачественную, мягколиственную и тонкомерную древесину, увеличив ресурсы сырья для лесопильной промышленности на 3...5 млн м^3 без увеличения объемов заготовки.

Разработчиками предложено внедрить оборудование на участке формирования сечений пиломатериалов и заготовок в цехах малой мощности на лесопильных комбинатах «Северолес», что повысит выработку пилопродукции из низкокачественной древесины на 15...25 тыс. м^3 сырья на 1 комплект.

Представляют интерес результаты исследований, полученных в Красноярской государственной технологической академии (КГТА) при выполнении проекта «Разработать оптимальный вариант технических средств автоматизации процессов раскроя, сортировки и учета круглого леса».

На операциях раскряжевки, сортировки и учета круглого леса в лесной отрасли занято более 100 тыс. человек. В большинстве случаев это тяжелый, монотонный ручной труд. При объемах заготовки круглого леса до 400 млн м^3 потери при раскрое хлыстов составляют до 30 %, выход пиломатериалов от объема сырья – 50...60 %. Одна из основных причин такого положения – отсутствие современных высокоточных, надежных и удобных при эксплуатации измерителей геометрических размеров и пороков древесины и использующих их систем раскроя, сортировки и учета. Средства автоматизации, начиная от измерителей и систем в целом, закупаются в основном за рубежом.

Объект автоматизации – технологические процессы раскроя, сортировки и учета круглого леса на потоках с продольным, поперечным и поперечно-продольным перемещением. Объект разработки – автоматизированные системы раскроя, сортировки и учета на базе новых измерителей геометрических размеров и пороков древесины.

В результате проведенных исследований разработана техническая документация на микропроцессорные измерители диаметров и длин круглого леса в условиях различных технологических потоков; разработана техническая документация на систему учета круглого леса на базе новых измерителей; изготовлены опытные образцы измерителей и системы учета; подготовлена материальная база совместно с АО «Сибмонтажавтоматика» для производства измерителей и систем учета.

Системы раскроя, сортировки и учета на базе разработанных в рамках этой темы микропроцессорных измерителей на основе ПЗС-линеек могут широко применяться на всех предприятиях лесной отрасли. Измерители прошли успешные сравнительные испытания с финскими лазерными датчиками на Усть-Илимском ЛПК в составе системы сортировки круглого леса. Часть опытных образцов передана Усть-Илимскому ЛПК. Имеются заявки на изготовление и поставку измерителей от Усть-Илимского ЛПК, Игирминского и Рудногорского лесных комплексов (Иркутская область), Тюменского домостроительного комбината.

Внедрение предлагаемых технических средств автоматизации увеличит производительность в 1,5–2,0 раза, товарный сортиментный выход – на 5...10 %, сократит долю ручного труда, повысит культуру производства и интеллектуальный уровень специалистов лесной отрасли. Сократятся валютные затраты на поставку зарубежных измерителей систем раскроя, сортировки и учета.

Московский государственный университет леса (МГУЛ) и КГТА проводили исследования по разработке технологии рационального использования сырья. На основе ранее установленных зависимостей физико-химического взаимодействия древесины с полимерными материалами установлены режимы предварительной подготовки древесины для обработки. Основные параметры режима подготовки древесины подобраны из условий структурирования мономерных композиций в межклеточных пространствах и порах древесины.

Исследования в области подготовки древесины под отделку широко известны, но использование подобных приемов с целью глубокой пропитки древесных структур редко встречается в практике модификации древесины. Предложенная технология модификации древесины повышает износостойкость и твердость рабочих поверхностей древесины в 2,0–2,5 раза, что позволяет существенно расширить сырьевую базу производства паркета. Разработанная технология апробирована на АО «Московский ДОЗ» для производства износостойкого паркета из мягколиственных (осина, тополь) и хвойных пород древесины.

При изучении (КГТА) механических свойств древесины, длительное время находящейся под водой, определены объемы и качество затонувшей древесины на реках Ангаро-Енисейского региона.

На прочность исследована, в основном, лиственница, так как в составе затонувшей древесины в этом регионе она составляет более 90 %. Для сосны аналогичные испытания проведены не в полном объеме.

Прочность затонувшей древесины зависит от степени вымывания из нее экстрагируемых веществ. Например, замытая древесина лиственницы имеет прочность, равную прочности свежезаготовленной древесины, либо превышает ее до 30 %. Прочность древесины, постоянно омываемой водой, наоборот, снижена на 10...35 %, при этом отмечено снижение плотности. Прочность древесины лиственницы, находящейся в водохранилищах ГЭС (23...25 лет), зависит от глубины подтопления. При извлечении древесины с больших глубин (более 15 м) из нее в результате декомпрессии некоторое время выделяется газ, который разрывает клетки древесины и снижает ее прочность.

Разработанные технологические схемы освоения затонувшей древесины позволяют производить полную очистку молевых рек при любых гидрологических ситуациях и различных схемах размещения древесины: на больших глубинах и мелководье, замытой и обсохшей на берегах, затонувшей и плавающей в спокойной воде или при течении.

Предложены два варианта самосплава освоенной древесины.

Сведения о количестве и качестве затонувшей древесины, а также технологии ее освоения используются лесосплавными предприятиями Ангаро-Енисейского бассейна при зачистке бывших молевых рек, а также Ангары и Енисея. Поступают запросы на документацию от комитетов по охране природы разных уровней.

Сведения о прочности затонувшей древесины необходимы деревообрабатывающим предприятиям, использующим затонувшую древесину. При переработке такой древесины необходимы специальные режимы сушки, отличные от режима для свежезаготовленной древесины. При камерной сушке имеет место интенсивное растрескивание пиломатериалов большого сечения. Целесообразно первоначально использовать естественную сушку в прокладочных штабелях, а затем камерную.

Можно отметить следующие приоритетные области использования затонувшей древесины:

индивидуальное строительство (стеновой материал, столбы, лаги, штакетник и др.);

гражданское строительство;

изготовление шпона;

гидротехническое строительство.

Разработанные технологические схемы доставки освоенной древесины позволят сократить затраты на энергоносители, что снизит себестоимость доставки. Простота изготовления технологической оснастки позволит иметь ее любому лесосплавному предприятию.

В МГУЛ изготовлен опытный образец формовочного оборудования для производства мелкоформатных экологически чистых древесно-цементных строительных блоков. В оборудовании использован гравитационно-ударный способ уплотнения арболитовой смеси, дозирование смеси осуществляется по уплотненному объему, что в комплексе позволяет добиваться хорошего качества ее уплотнения. При этом не наблюдаются характерные недостатки известных формовочных машин (расслоение, распрессовка, неравномерность по высоте и периметру изделия).

Результаты исследований находят практическое применение при совершенствовании технологии изготовления арболитовых блоков в цехе арболита Северной ГЭЦ (г. Москва) и могут быть использованы для улучшения как качественных, так и количественных характеристик арболитовых блоков, а также для увеличения производительности формовочной установки.

В настоящее время достигнута договоренность о сотрудничестве в рамках Международной программы «Eureka wood initiative» с австрийской фирмой «Протелис», научными и проектными институтами Польши, Румынии и Словакии в области создания и разработки древесно-цементных материалов.

Осуществление данного проекта позволит снизить энергоемкость в 1,5–2,0 раза; провести импортозамещение; ускорить решение проблем гражданского, промышленного и сельскохозяйственного строительства; улучшить экологическую обстановку (даст возможность использовать отходы лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства).

На базе формовочной установки УФБ-1 в МГУЛ разработаны мини-заводы по производству мелкоформатных арболитовых блоков размерами 200×250×500 мм и др.

В Уральской государственной лесотехнической академии (УГЛТА) в 1995 г. были продолжены работы по внедрению технологии производства малотоксичных связующих, в частности модифицированной карбамидоформальдегидной смолы КФ-0-103, теоретическое обоснование получения которой разработано в 1993–1994 гг. На пилотной установке научно-производственной фирмы «Карбохим» (г. Дзержинск) выпущена опытная партия смолы марки КФ-0-103, модифицированной на третьей стадии синтеза реагентом ОХН, и отработаны технологические режимы синтеза.

По технологической инструкции, разработанной кафедрой технологии переработки пластмасс УГЛТА, получены карбамидоформальдегидные смолы со следующим конечным мольным соотношением карбамид : формальдегид: марка КФ-0-103 – 1,0 : 1,3; КФ-0-103 – 1,0 : 1,2. В качестве контрольного образца использовали смолу марки КФ-0 с мольным соотношением 1,3, изготовленную по стандартной технологии. Изучены физико-химические свойства полученных смол, установлено, что физико-химические показатели смолы КФ-0-103

соответствуют ТУ 07774-16886106-09–94 «Смола карбамидоформальдегидная КФ-0-103».

На основе этих смол и различных отвердителей изготовлены однослойные древесностружечные плиты (ДСтП) и трехслойная фанера; определены их физико-механические показатели. Установлено, что физико-механические показатели ДСтП и фанеры соответствуют требованиям ГОСТ на эти материалы. Выделение формальдегида из ДСтП (метод WKI; 60 °С, 4 ч) составляет 12...13 мг/100 г, а из фанеры – 7...8 мг/100 г.

Изучение изменения свойств смолы КФ-0-103 при хранении показало, что смола сохраняет эксплуатационные свойства в течение трех месяцев после гарантийного срока ее хранения. По результатам опытных работ внесены изменения в технологическую инструкцию производства смолы КФ-0-103 и в технологические условия на нее.

На смолу КФ-0-103 в Свердловской областной СЭС получен гигиенический сертификат и согласованы технические условия. В сентябре 1995 г. в цехе смол НПФ «Карбохим» осуществлен выпуск опытно-промышленной партии смолы КФ-0-103. Проведенные работы показали, что технология получения смолы воспроизводится на промышленной установке без каких-либо осложнений. Физико-механические показатели смолы соответствуют требованиям ТУ. Дальнейшие лабораторные испытания ДСтП и фанеры на основе смолы опытной партии показали, что физико-механические показатели этих материалов соответствуют требованиям ГОСТ, а эмиссия формальдегида составляет 8...9 мг/100 г (класс Е1). В настоящее время смола проходит испытания на предприятиях по производству клееных изделий и фанеры.

Разработаны и прошли опробование на промышленной установке на Лесосибирском мачтопропиточном заводе экологически чистая технология и оборудование глубокой пропитки шпал (КГТА).

По разработанной технологии отделки брусковых деталей методом трубопроката МГУЛ совместно с Боровичским арендным предприятием по производству деревообрабатывающих станков подготовлены три единицы оборудования для производства брусковых погонажных деталей и паркета.

НТО Бумдревпрома проведен аналитический обзор состояния исследований и производства карбамидоформальдегидных смол за рубежом. Анализ информации показал, что наиболее перспективными являются смолы, имеющие конечное мольное отношение карбамид : формальдегид 1,00 : (0,95...1,00). На основании проведенных работ составлено и согласовано техническое задание на разработку технических условий на смолу и древесностружечные плиты на ее основе, отвечающие требованиям класса Е1. Исследован синтез карбамидоформальдегидной смолы с заданными свойствами.

Изучено изменение свойств смолы в зависимости от мольного соотношения, влияния концентрации и растворимости смолы в воде на технологию производства низкотоксичных плит. По результатам проведенных исследований определены требования к качеству и технологии

производства смолы в зависимости от содержания формальдегида в ДСтП. Разработаны базовые рецептуры смол и технология их получения периодическим и полунепрерывным способами. Разработаны и утверждены технические условия на карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МГ-ПС для производства плит класса Е1, получен гигиенический сертификат. Разработаны и утверждены технические условия на древесностружечные плиты класса Е1 на ее основе.

В АО «ВНИИдрев» на основании исследовательских и опытных работ установлена возможность получения экологически безопасных плитных материалов из древесного волокна мокрым способом с последующим воздействием технологических приемов для придания плитам необходимых потребительских и эксплуатационных свойств. Этот способ исключает применение синтетических связующих, обеспечивая необходимые физико-механические свойства материалов в результате механического переплетения и сворачивания древесных волокон, возникновения естественных полухимических связей между ними в процессе сушки.

Разработана технология изготовления древесностружечных плит с применением акцептора, апробированы в промышленных условиях различные способы его внедрения. Получены древесностружечные плиты класса Е1 при введении акцептора в порошкообразном виде и в виде водного раствора. Промышленная апробация ввода акцептора в растворе отвердителя проведена на АО «Добрянский ДСК». Разработан и согласован с Калужским областным центром госсанэпидемнадзора и Калужским областным комитетом по экологии и природопользованию рабочий проект экспериментального цеха для изготовления акцептора формальдегида.

В связи с введением новых требований ИМО по огнезащите и международных требований по токсичности к материалам для судостроения разработаны и согласованы исходные технические требования. Технические требования предполагают оценивать материалы для судостроения по 16 основным показателям. Основные требования: возможность размещения технологии на действующих отечественных линиях производства ДСтП и ДВП без существенной их модернизации; технологичность и нетоксичность новых химических материалов.

Разработаны оптимальные составы и рецептура связующих-антипиренов для изготовления трудносгораемых древесных плит. Показано, что для достижения одинаковой степени огнезащиты, при прочих равных условиях, в плиты, изготовленные из древесного волокна, требуется вводить антипирен в удвоенных количествах по сравнению с плитами из древесной стружки, что отличает их по композиционному составу. Разработаны состав и рецептура прессмпозиции для изготовления плит из древесного волокна.

Разработана опытная технология изготовления прессмпозиционных плитных материалов, определен ее предварительный режим. Разработана техническая документация на нестандартное оборудование.

Опытные образцы прессмпозиционных плит демонстрировались на Международной выставке «Стройидустрия-95» в Москве.

Разработана технология приготовления культуральной жидкости (КЖ), вызывающей распад древесинного вещества на активные фрагменты. Определены технологические режимы получения КЖ, в том числе установлены условия культивирования, качественный и количественный состав питательной среды, фракционный и породный состав древесных частиц, их концентрация. Разработан технологический процесс получения ферментированной измельченной древесной массы (биомассы), представляющей суспензию древесных частиц в воде концентрацией 10 %.

Процессы формирования ковра и горячего прессования соответствуют технологии получения ДСтП, за исключением того, когда прессование проводят по одноступенчатому графику с увеличением продолжительности прессования до 1 мин на каждый миллиметр толщины плиты. Показано, что плиты, полученные из такой прессмпозиции, по своим физико-механическим показателям удовлетворяют требованиям ГОСТ 10632–89 марки П-А, что позволяет их применять в строительстве.

Исследования, проведенные в С.-Петербургской лесотехнической академии, позволили создать систему автоматизированной идентификации древесины, которая обеспечивает оперативное формирование и предъявление знаний экспертов об анатомических признаках, технологических, физико-механических, потребительских свойствах деловой древесины и режимах ее переработки. К разработанной системе проявили интерес и прислали запросы специалисты из США, Греции, Австралии, Сирии, Пакистана и Панамы.

Эффективность эксплуатации системы проявляется в интерактивной обработке экспертной информации об использовании древесины за счет оперативного выбора требуемого техпроцесса деревообработки, отбора лакокрасочных материалов, расширения ассортимента поставляемых пород древесины, повышения выхода качественной продукции.

Разработан модифицированный клей для склеивания паркетных щитов из массивной древесины. Его использование позволяет ускорить процесс склеивания на 15...20 %, повысить прочность склеивания на 20...30 %, снизить токсичность продукции в 2 раза по сравнению с продукцией, склеенной карбамидоформальдегидными клеями, и сократить затраты тепловой энергии на 10 %. Состав клея и режимы опробованы и внедрены на АОЗТ «Вин Вуд» (г. С.-Петербург).

В октябре 1995 г. на коллегии Министерства науки и технической политики РФ были заслушаны основные направления и формы работы МП «Дом», обеспечивающие выполнение заданной программы и проектов.

Реализация научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ позволяет за счет оптимальной унификации параметров деревянных элементов домов и применения гибких технологических процес-

сов оперативно, без остановки предприятия, осуществить переход на выпуск новых типов домов исходя из динамики изменения спроса потребителей и обеспечить снижение себестоимости деревянных элементов на 15...20 % и расхода энергии на содержание жилища на 10...20 %.

При выполнении этих программ и проектов широко использовались различные формы и методы, привлекались для совместной работы различные государственные организации и предприятия, создавались временные научно-технические коллективы из числа крупных ученых и высококвалифицированных специалистов в области малоэтажного домостроения.

Коллегия Министерства одобрила работу МП «Дом» и рекомендовала рассмотреть вопрос рационального использования научно-технического потенциала МП «Дом» в работах по выполнению заданий программ и важнейших проектов лесопромышленного и строительного комплексов, а также шире привлекать для финансирования разработки проектов внебюджетные средства с дальнейшим повышением доли этих средств в общем объеме затрат.

Поступила 20 июня 1996 г.

УДК 62-529

В.М. ПАЯНСКИЙ-ГВОЗДЕВ, В.И. ОНЕГИН, Л.М. СОСНА

С.-Петербургская лесотехническая академия

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ

Рассмотрены основные вопросы организации информационного обеспечения для принятия проектных, технологических и управленческих решений в задачах технологического мониторинга обработки древесины; показана возможность структурирования данных и знаний в предметной области процессов деревообработки; предложены программное обеспечение и средства автоматизации поддержки решений в задачах идентификации.

Basic questions on organizing the informational provision for project, technological and management decision making in problems of technological monitoring in wood working have been considered. The possibility of data and knowledge structuring in the application range of wood working processes is shown. Software provision and automation facilities are offered for decisions support in identification tasks.

В современных условиях степень автоматизации процессов переработки информации играет не последнюю роль при определении эффективности вложений в развитие производства. Сегодня уже очевидно, что наиболее преуспевающими в деловом мире в ближайшее время будут те предприятия и фирмы, которые быстрее своих конкурентов не только накапливают информацию, но и включают ее в производственный процесс для принятия решений после тщательного и оперативного анализа.

Информатизация и интеграция функций поддержки управленческих, проектных и технологических решений в деревообработке должна осуществляться с учетом единых общесистемных позиций, основу которых составляют формализованные математические модели, адекватные объектам и соответствующим процессам (управления, проектирования, технологическим); алгоритмы и программы принятия оптимальных решений, реализуемые с использованием диалоговых режимов взаимодействия; единый информационный фонд; многовариантные методы принятия решений и интерактивной машинной графики и созданные на их основе методы прогнозирования состояния объектов и процессов.

Как видно из перечисленных условий, объединяющей составляющей процессов технологического мониторинга (ТМ) является информационный фонд (ИФ), который включает в себя данные и знания, необходимые для принятия решения в задачах ТМ деревообработки. Информационные элементы ИФ содержат данные о комплектующих деталях, узлах, материалах и их свойствах, технологической оснастке и оборудовании, технологических процессах и режимах, типовых проектных решениях, текущем состоянии выполняемых проектов, сведения из ГОСТов и технических условий, описания типовых проектных процедур и др.

Свойства информационных элементов фонда обусловливают средства и методы их представления. В частности, учет наиболее существенного признака классификации данных – частоты изменения информации – позволил условно разделить множество информационных элементов фонда на три группы: постоянные, условно-постоянные, переменные.

В постоянной части ИФ объединены данные и знания, которые не меняют своих количественных и качественных значений для множества однотипных объектов и процессов в течение длительного времени

эксплуатации фонда. К постоянной информации относятся требования стандартов, руководящих материалов, технологических инструкций, режимов и других нормативных документов.

Условно-постоянная информация в принятии решения определяет динамические характеристики непосредственно как объектов технологии (производимой продукции), так и объектов технологического мониторинга (технологических процессов). Как правило, эта информация полностью описывает объект на начальном подготовительном этапе. Объемы исходных данных могут быть значительными. Поэтому при вводе условно-постоянной информации в ЭВМ предусматриваются автоматизированные средства контроля данных на полноту и непротиворечивость.

Переменная информация – это прежде всего данные, которые меняются при переходе от одной процедуры принятия решений к другой. Например, при проверке оцениваемого варианта технологического процесса технологом устанавливается тип оборудования, метод выполнения технологической операции и другие параметры, которые при просчете альтернативного варианта могут менять свои значения. В этой ситуации принимающий решение технолог несет ответственность за корректность вводимой информации. Переменная информация имеет небольшой объем и представляет собой управляемые параметры, с помощью которых пользователь планирует и направляет процесс принятия решения.

Базовые функции системы экспертной поддержки технологического мониторинга (СЭП ТМ) [2] сводятся к совокупности действий, направленных на достижение частной цели получения решения задач. Эти действия представляют собой специфицированную последовательность операций и процедур, выполняемых отдельными компонентами системы. В то же время большая часть задач по оперативному управлению технологическими процессами производства изделий из древесины (начиная от представления исходных данных и формализации модели технологической системы и заканчивая выработкой управляющих воздействий) непосредственно связана с интеллектуальной деятельностью человека, а их решение базируется на интуиции, опыте, образном мышлении специалиста. Поэтому перспективным путем решения слабоструктурированных и трудноформализуемых задач в системах поддержки решений является обеспечение кооперативного взаимодействия пользователя-технолога и системы при получении конкретных решений. Информационные характеристики некоторых из этих видов деятельности могут быть агрегатированы в иформационную подсистему, или, наоборот, информационные требования по одному виду деятельности могут быть распределены по нескольким информационным подсистемам.

Узловые вопросы в проектировании и создании информационного фонда: выделение элементарных информационных объектов в экспертных задачах технологического мониторинга; типизация информационных элементов с позиций функционирования СЭП ТМ; разработка глобального (системного) и локального (пользовательского) примене-

ния информационных элементов технологии деревообработки при формировании управленческих, проектных и технологических решений. Решение перечисленных вопросов целесообразно рассматривать не только с позиций структуризации знаний предметной области, но и с учетом декомпозиции задач технологического мониторинга и построения моделей решения выделенных подзадач. Необходимость уточнения моделей взаимодействия СЭП ТМ на разных уровнях иерархии (интерфейс системы с внешней средой, внутреннее взаимодействие блоков и модулей системы и др.) диктуется ведущими концепциями, на которые опирается эксперт при решении весьма специфических задач технологического мониторинга процессов деревообработки. В частности, здесь решается задача группирования используемых знаний по признаку отношений между понятиями.

В процессе структуризации знаний и данных предметной области технологии деревообработки, с одной стороны, множество видов отношений между информационными элементами и объектами необходимо объединить в группы (порядковые, классификации, признаковые и др. [4]), с другой – выяснение обобщенных причин возникновения необходимости экспертной идентификации и комплексного объединения физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств объектов технологии деревообработки позволяет структурировать знания и данные в следующих задачах технологического мониторинга: наблюдение, слежение, интерпретация, идентификация, диагностика и прогнозирование.

На принятие решений в технологическом мониторинге процессов деревообработки оказывают существенное влияние результаты идентификации объекта среди некоторого однородного множества объектов. При этом под идентификацией объекта понимается определение его характеристик с целью установить принадлежность объекта некоторому классу по кодовому обозначению. Объектами идентификации могут выступать любые технологические объекты (сырье, материалы, изделия, оборудование, процессы и др.). Для принятия экспертных решений в задачах идентификации в СЭП ТМ выделена самостоятельная система автоматизированной идентификации древесины (САИД), [3], которая обладает, с одной стороны, свойствами типовых информационно-поисковых систем, с другой – характеризуется наличием интеллектуального интерфейса. В целом САИД обеспечивает простоту первоначального кодирования и ввода новой информации в систему; замены и корректировки информации; формулирования запроса и проведения поиска; возможность работы пользователя-новичка с системой при его минимальной предварительной подготовке; приспособления системы к меняющейся структуре и содержанию информационного фонда; пополнения фонда любой имеющейся информацией по требованию пользователя; комплектность хранилищ информации в ЭВМ, информационных фондов подразделений; одного технолога или группы технологов; оперативность предварительной экспертизы вводимой информации на новизну; адресного и тематического поиска; выдачи информации в виде,

позволяющем ее непосредственное восприятие пользователем; идентификацию пород древесины по одному признаку или свойству, по любой совокупности или комбинации признаков и свойств, по набору параметров обработки породы древесины; взаимодействие с системами других уровней, с отраслевыми поисковыми системами через сетевую организацию связей.

Манипулирование знаниями, в том числе и в решении задач идентификации, обеспечивается наличием у системы способности представлять (хранить, отображать и управлять) основные взаимосвязи между информационными объектами предметной области. Успешное функционирование ИФ при этом гарантируется адекватностью информационного отображения в фонде соответствующей предметной области, составляющих ее объектов (или процессов), их свойств и взаимоотношений. Поэтому моделирование знаний технолога деревообрабатывающего производства, погруженных в информационную среду СЭП ТМ, должно основываться на принципах классического представления знаний. Так, в частности, некоторые из принципов построения схем представления знаний могут быть использованы и для представления данных, причем семантика информации принимается во внимание в большей степени, чем это могут сделать классические модели данных.

Среди этих принципов необходимо отметить заимствованные из искусственного интеллекта механизмы абстракции: классификация (ЕСТЬ_ЭКЗЕМПЛЯР_ТОГО-ТО); агрегация (ЕСТЬ_ЧАСТЬ_ЧЕГО-ТО); обобщение (ЕСТЬ_ЧАСТЬ_ОБЩЕГО); разбиение (ИМЕТЬ_ОТНОШЕНИЕ_К).

Изложенный подход обеспечивает разработку информационного фонда для идентификации свойств древесины со следующей блочно-модульной структурой экспертных знаний: признаки анатомического строения; физико-механические свойства; технологические и эксплуатационные свойства; режимы механической обработки; режимы облицовывания строганым шпоном; режимы отделки лакокрасочными материалами; режимы изготовления строганого шпона. Эффективному решению задач идентификации способствует характеристика каждой породы древесины, включающая интегрированный комплекс экспертных знаний об областях рационального использования и требованиях, предъявляемых к поставляемому материалу, что в итоге безусловно влияет на оперативное принятие решений технологом-экспертом.

В разработанной структуре информационного фонда группы параметров («наименование и значение анатомического признака», «наименование физико-механических свойств») и их значения составляют фактографическую основу базы данных (БД) СЭП ТМ. Поскольку каждая порода древесины представляет собой отдельную запись в реляционной БД, то структура ее повторяет принятый в системе блочно-модульный подход к структуризации знаний эксперта об объекте идентификации. Правила группирования признаков, соотнесение совокупно-

сти анатомических признаков технологическому или физико-механическому свойству, правила установления отношений между группами признаков однородных пород послужили основой формирования БД системы.

Связи в САИД отображаются таблицей известным образом: колонки, соответствующие идентификаторам связанных объектов, плюс колонки, представляющие зависимые атрибуты взаимодействия. На концептуальном уровне объект представляется в связи с набором своих идентифицирующих атрибутов. Таким образом, схема таблицы, отображающей связь, содержит объединенный набор идентифицирующих колонок вовлеченных таблиц-объектов. На уровне схемы БД в целях экономии, однако, соблюдается требование ссылки на вовлеченные объекты посредством одноатрибутивных внешних ключей для такой таблицы. Идентификатор таблицы БД формируется из ключей вовлеченных в связь объектов.

Типичным представителем связей подобного класса в структуре информационного фонда будут отношения типа «признак–пояснение». В рассматриваемом случае каждый признак связан с одним (или группой) терминологическим разъяснением, который хранится в отдельной таблице. Кроме базовых терминов, с конкретным признаком может быть связан и дополнительный уровень пояснений, хранимый в самостоятельной таблице.

Другой вариант глобальной структуры отношений «свойства–признаки» реализован в связи типа «многие ко многим». Здесь с каждым технологическим свойством связано множество характерных для него анатомических признаков и, наоборот, с каждым признаком – множество сопутствующих свойств. Поскольку соответствие между свойствами и признаками ни в одну сторону не является однозначным (функциональным), оно отображается самостоятельной таблицей, в которой каждое элементарное свойство представлено отдельной строкой, ссылающейся на конкретные признаки.

По типу связей «многие к одному» построены однотипные структуры данных, описывающих режимы обработки: фрезерование, фугование, поперечное пиление, продольное пиление. Здесь связывающим атрибутом выступает «номер группы твердости». При этом за одной группой постоянно закреплены связанные параметры режимов.

Знания эксперта-технолога о специфических особенностях конкретного технологического процесса могут быть представлены в основном в двух формах. Одна из них является классической моделью представления знаний в виде правил [1], а вторая – в виде многосвязных информационных элементов. Для рассматриваемой предметной области характерно наличие достаточно больших и разнородных текстовых блоков, каждый из которых выступает как отдельный информационный элемент и завязан с породой древесины отношениями двух типов: «один к одному» и «один ко многим».

К первому типу связей относится представление породы древесины в виде ее полного анатомического описания, которое позволяет специалисту подтвердить на основе выявленной группы анатомических признаков предположение о принадлежности найденного образца конкретной породе. Это описание имеет различный информационный объем для разных пород древесины и в отдельных случаях может быть значительным. Чаще всего это текстовая информация, необходимая для окончательного отбора породы древесины в процессе идентификации. В этом случае нельзя использовать классическую табличную структуру, поскольку выделяемый информационный модуль должен быть не только переменной величиной, но и может включать ссылки на информационные элементы других уровней подчиненности. Здесь наиболее пригодной является гипертекстовая структура построения информационного фонда.

Второй тип связей встречается прежде всего при описании структуры данных и знаний о типовых технологических процессах, а также рекомендаций по применению технологических режимов.

Выявленные закономерности представления, хранения и использования информационных элементов, необходимых для решения выделенных задач технологического мониторинга, позволили структурировать знания эксперта-технолога на нижнем уровне иерархии обработки информации. Установленные межгрупповые и внутригрупповые связи в локальном построении информационных структур обеспечили их интеграцию в объединенном информационном фонде и кодирование описаний признаков и свойств отдельных пород древесины.

Важными условиями в реализации ИФ являются принятие решений в реальном времени и высокоуровневый пользовательский интерфейс. Эти требования определяют форматы внутреннего хранения и внешнего предъявления знаний. Быстрота реакции системы обусловлена оперативностью деятельности специалиста, что характерно для технологического мониторинга процессов деревообработки, где ответные действия системы на принятие решения пользователем не должны задерживаться. С другой стороны, дружественный по отношению к пользователю интерфейс становится классическим требованием к созданию и применению информационного интерфейса системы, поскольку существенно облегчает работу технологов и обеспечивает привлечение их интереса к эксплуатации системы. Перечисленные требования являются обобщением для класса интеллектуальных СЭП ТМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Онегин В.И., Паянский-Гвоздев В.М., Сосна Л.М. Экспертные задачи принятия решений в технологии деревообработки // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 33 - 40. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Паянский-Гвоздев В.М., Онегин В.И. Принятие экспертных решений в технологическом мониторинге процессов деревообработки // Деревообработка в

мире. - 1994. - № 2. - С. 44. [3]. Паянский-Гвоздев В.М., Онегин В.И., Сосна Л.М. Система автоматизированной идентификации древесины - САИД // Деревообработка в мире. - 1994. - № 2. - С. 4 - 5. [4]. Паянский-Гвоздев В.М., Сосна Л.М., Чубинский А.Н. Интеллектуальная поддержка решений в технологических системах деревообработки // Деревообраб. пром-сть. - 1994. - № 6. - С. 2 - 4.

Поступила 20 июня 1996 г.

УДК 630*812

Ю.Н. КОНДРАТЬЕВ, С.И. АКИШЕНКОВ, А.П. ВАЕНСКАЯ

Петрозаводский государственный университет
С.-Петербургская лесотехническая академия
АО «Тимпрок» (г. Архангельск)

ИЗМЕРЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПИЛОМАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ СУШКИ

Установлена зависимость толщины зубцов силовых секций от толщины пиломатериалов при определении в них остаточных напряжений после сушки.

Dependence of teeth thickness of force sections on lumber thickness when determining residual strain in lumber after drying has been established.

Известно, что после камерной сушки пиломатериалов в них всегда появляются остаточные внутренние напряжения, величина которых влияет на пригодность пиломатериалов для последующего использования.

Существующие промышленные способы определения внутренних напряжений имеют ряд недостатков. Например, способ, приведенный в ГОСТ 11603–73 [1], обеспечивает получение наиболее достоверных результатов, однако он требует значительных затрат времени и высокой квалификации работников. Способ, рекомендуемый в работе [3], менее достоверен, но более прост в исполнении.

Он основан на том, что в напряженной зоне пиломатериалов толщиной s, шириной b и длиной l вырезают (выпиливают) секции-(торцовые пластинки) вдоль волокон толщиной от 10 до 20 мм (рис. 1).

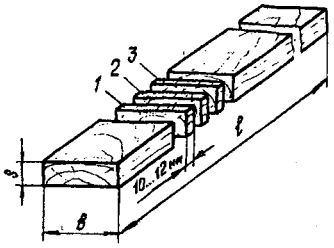


Рис. 1. Схема расположения секций: *1* – секция для определения конечной влажности; *2* – силовая секция для определения остаточных напряжений (деформаций); *3* – секция для определения перепада влажности по толщине пиломатериалов

Силовые секции выдерживают в сушильном шкафу в течение 2...3 ч при температуре 103...105 °С, охлаждают и раскраивают (ленточной пилой или лобзиком) по схеме, приведенной на рис. 2, *а*. После пропила (*1*) глубиной *а* стамеской выкалывают среднюю часть, в результате чего получается секция с двумя зубцами (*2*) толщиной 5...7 мм (рис. 2; *б*). По деформации этих зубцов и судят о характере и примерной величине остаточных внутренних напряжений.

Данная работа посвящена определению толщины зубцов в зависимости от толщины пиломатериалов.

Как показывают исследования [2, 5], эпюры внутренних напряжений в пиломатериалах после сушки практически совпадают (рис. 3) с параболой вида

$$y = ax^2 - b, \qquad (1)$$

где y – уровень напряжений;

x – расстояние от оси симметрии параболы до произвольного сечения пиломатериала.

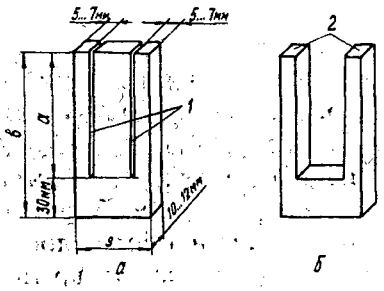


Рис. 2. Схема раскроя силовой секции

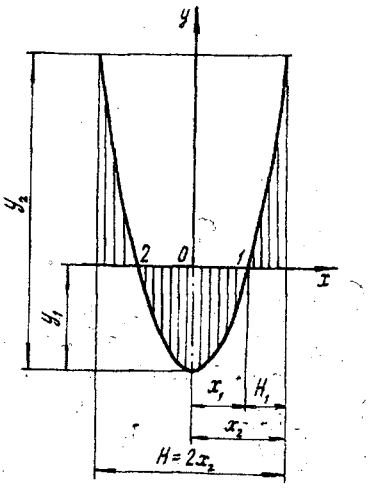


Рис. 3. Эпюра напряжений

С помощью уравнения (1) определим величину K:

$$K = H_1/H. \qquad (2)$$

На рис. 3 использованы следующие обозначения:

H_1 – расстояние от точки с нулевым напряжением до пласти пиломатериала;
H – толщина пиломатериала;
x_1 – расстояние от продольной оси пиломатериала до нулевой точки;
x_2 – расстояние от нулевой точки до пласти пиломатериала;
y_1 – максимальное сжимающее напряжение;
y_2 – максимальное растягивающее напряжение.

Сначала определим коэффициенты a и b уравнения (1). Так как при $x = x_1$ имеем $y = 0$, а при $x = 0$ имеем $y = -b$, то, подставляя эти величины в формулу (1), найдем

$$a = \frac{y_1}{x_1^2}; \quad b = y_1.$$

Тогда уравнение (1) примет вид

$$y = \frac{y_1}{x_1^2}x^2 - y_1. \qquad (3)$$

Для дальнейших преобразований используем дополнительные зависимости

$$x_2 = H/2; \; H_1 = x_2 - x_1,$$

приведенную в работе [4] формулу

$$y_1 = y_2 - y_2 / 1{,}5 = \frac{1}{3}y_2,$$

а также условия

$$x = x_2; \; y = y_2.$$

После преобразований получим

$$K = 0{,}21,$$

то есть

$$H_1 = 0{,}21\,H. \qquad (4)$$

Для проверки теоретических положений был проведен эксперимент по определению толщины зубцов в зависимости от толщины пиломатериала.

В опытах использовали сосновые пиломатериалы толщиной 32,0...45,5 мм после сушки. Из отобранных досок вырезали секции напряжений, которые выдерживали в течение двух суток в помещении,

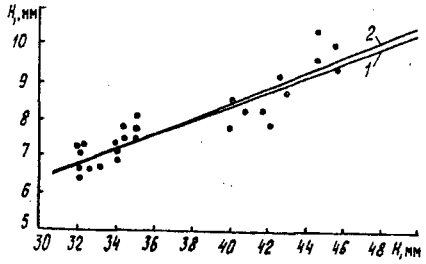


Рис. 4. График зависимости H_1 от H : *1* – экспериментальная прямая; *2* – теоретическая прямая

после чего по ГОСТ 11603–73 определяли остаточные напряжения. По данным эксперимента было построено 27 эпюр напряжений.

Каждое значение величины H_1 получено как среднее арифметическое двух замеров (с двух сторон) на одной эпюре напряжений. На основании этих замеров построена экспериментальная прямая *1* зависимости H_1 от H (рис. 4), рассчитан коэффициент корреляции

$$R = 0{,}88 \pm 0{,}04$$

и получено уравнение корреляционной связи

$$H_1 = (0{,}36 + 0{,}20\,H) \pm 0{,}53. \qquad (5)$$

Для сравнения на рис. 4 приведена прямая *2*, построенная по теоретическому уравнению (2). Как видно из приведенных графиков, теоретическая и экспериментальная зависимости практически совпадают.

Таким образом, формулу (4) можно использовать для определения толщины зубцов в пиломатериалах после сушки в промышленных условиях и перед назначением влаго- и теплообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. ГОСТ 11603–73. Древесина. Метод определения остаточных напряжений. - Введ. 01.01.75 до 01.01.90. - М., 1974. [2]. Кондратьев Ю.Н. Влияние кондиционирующей обработки на внутренние остаточные напряжения в высушенных пиломатериалах // Лесн. журн. - 1974. - № 1. - С. 83 - 84. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Руководящие технические материалы по технологии камерной сушки древесины. - Архангельск: ЦНИИМОД, 1985. - 144 с. [4]. Селюгин Н.С. Сушка древесины. - М.: Гостехлесиздат, 1940. - 560 с. [5]. Уголев Б.Н. Деформативность древесины и напряжения при сушке. - М.: Лесн. пром-сть, 1971. - 176 с.

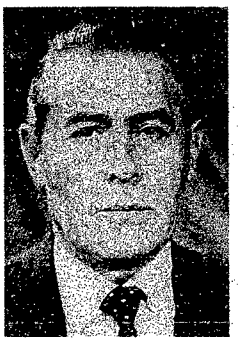
Поступила 14 февраля 1997 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

ЮБИЛЕИ

УДК 06.091

ВИТАЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ МАЙОРОВ



10 сентября 1997 г. исполнилось 60 лет со дня рождения видного ученого в области цветоводства и озеленения, кандидата сельскохозяйственных наук, профессора кафедры лесопаркового хозяйства Новочеркасской государственной мелиоративной академии Виталия Сергеевича Майорова.

После окончания в 1962 г. Луганского сельскохозяйственного института В.С. Майоров был направлен в Донской зональный научно-исследовательский институт сельского хозяйства (ДЗНИИСХ), где работал старшим агрономом Каяльского опытного питомника плодово-декоративных культур. Окончил аспирантуру и защитил кандидатскую диссертацию в Московском лесотехническом институте. С 1969 г. В.С. Майоров стал работать в ДЗНИИСХ старшим научным сотрудником в отделе садоводства, а затем директором Каяльского опытного питомника.

В 1978 г. Виталий Сергеевич перешел на преподавательскую работу в Новочеркасскую государственную мелиоративную академию (бывш. НИМИ), где заведует кафедрой лесопаркового хозяйства.

Виталий Сергеевич владеет высоким педагогическим мастерством, стремится передать будущим инженерам глубокие знания в области цветоводства, лесопаркового строительства, ландшафтного природоустройства.

Перу В.С. Майорова принадлежит более 40 научных работ, среди которых монографии «Розы» (1967 г.), «Розы, тюльпаны, нарциссы» (1971 г.), «Многолетние цветы» (1978 г.) и др. При подготовке специалистов широко используются разработанные им учебные пособия «Проектирование зеленых насаждений» (1994 г.), «Лесопарковое хозяйство на юге России» (1997 г.).

Научная деятельность Виталия Сергеевича сосредоточена на проблемах повышения зимостойкости садовых роз, внедрении этой культуры в лесопарковые зоны городов. Его рекомендации по разведению роз широко используются на юге России. Научная, педагогическая и общественная деятельность В.С. Майорова отмечена многочисленными почетными грамотами и благодарностями. В 1976 г. за успешную производственную деятельность он награжден орденом «Знака Почета».

Большое трудолюбие, скромность и чуткое отношение к людям – замечательные качества Виталия Сергеевича.

Поздравляем Виталия Сергеевича с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, счастья, творческих успехов в научной работе и подготовке инженерных кадров для лесного и лесопаркового хозяйства страны!

И.В. Ревяко, В.М. Ивонин, Н.Ф. Кулик,
А.А. Кулыгин, П.В. Сидаренко
Новочеркасская государственная мелиоративная академия

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 6 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1997

НЕКРОЛОГИ

ПАМЯТИ ЮРИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА БУТКО

Ушел из жизни видный ученый Юрий Григорьевич Бутко – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, заслуженный деятель науки РФ, почетный академик Российской академии естественных наук.

Ю.Г. Бутко родился 11 апреля 1920 г. в Винницкой области. Окончив Ленинградскую лесотехническую академию, он с 1948 г. работал в Ленинградском технологическом институте целлюлозно-бумажной промышленности (ныне СПбГТУРП) последовательно заведующим учебным отделом, доцентом, профессором, заведующим кафедрой.

Ю.Г. Бутко являлся создателем научной школы, которая внесла существенный вклад в теорию и технологию производства целлюлозы. Под его руководством проведены фундаментальные исследования ступенчатых варок, на основе которых создано нескольких новых способов варок, экологически более чистых по сравнению с традиционными; изучено разложение варочных растворов при сульфитных способах производства целлюлозы; разработаны оригинальные методы определения серосодержащих соединений в сульфитных щелоках; установлены существенные различия в химизме сульфитного, бисульфитного и нейтрально-сульфитного способов варки целлюлозы.

Как опытный педагог и методист Ю.Г. Бутко приглашался для консультаций и чтения лекций в другие вузы. Много внимания он уделял работе со студентами, подготовив тысячи инженеров-технологов для целлюлозно-бумажной промышленности страны. Им опубликовано более 300 научных работ, 6 монографий и учебных пособий. Под его руководством подготовлены и защищены 2 докторские и 34 кандидатские диссертации.

Ю.Г. Бутко вел большую общественную работу: был председателем секции целлюлозы Ленинградского областного НТО бумажников, членом совета по защите диссертаций в СПбГТУРП, активным членом редколлегии «Лесного журнала».

Память об Юрии Григорьевиче Бутко – большом ученом, педагоге, прекрасном человеке – навсегда останется в наших сердцах.

Редколлегия и редакция
«Лесного журнала»

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,

ПОМЕЩЕННЫХ В « ЛЕСНОМ ЖУРНАЛЕ » в 1997 г.

Репях С.М., Невзоров В.Н., Павлов И.Н. Инновационная научно-техническая программа «Переработка растительного сырья и утилизация отходов». № 4-10.

Соколов О.М. К читателям, авторам, рецензентам «Лесного журнала». № 1-2 -7.

ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО

Ананьев В.А., Гаврилов В.Н. Лесовозобновление и формирование хвойных насаждений после сплошных рубок на осушенных торфяных почвах. № 5-37.

Бобкова К.С., Паутов Ю.А., Терещук Н.А. Состояние лесов в зоне влияния Сыктывкарского лесопромышленного комплекса. № 5-83.

Ботенков В.П., Лоскутов Р.И. Агротехника выращивания посадочного материала кедра сибирского. № 5-54.

Бузыкин А.И., Пшеничникова Л.С. Влияние лесозаготовительных машин на возобновление в подзоне южной тайги Средней Сибири. № 5-42.

Верхунов П.М. Нормативы сортиментации лесов Горного Урала. № 4-19.

Ворожейкин Г.Г., Невзоров В.Н., Морозов В.А. Теоретические основы технологии обработки сеянцев хвойных пород жидкими препаратами. № 4-14.

Глазун И.Н. Влияние радиоактивного загрязнения на посевные качества семян сосны. № 1-2-105.

Дьяконов В.В. Состояние древесного полога лесов Карелии. № 5-118.

Жежкун А.Н. Динамика роста деревьев ели после комплексных рубок в двухъярусных лиственно-еловых древостоях № 1-2-109.

Иванов В.П. Изменчивость сосны обыкновенной при длительном воздействии нитрозометилмочевины. № 1-2-68.

Кишенков Ф.В., Шмулев Г.А. Лесной фонд и древесные ресурсы Брянского массива. № 1-2-30.

Котов М.М., Кузнецова Е.И., Суханова Л.В.. Семенная продуктивность липы мелколистной как показатель нектаропродуктивности. № 4-34.

Кузьмичев В.В., Шевелев С.Л. Перспективы организации многопродуктового хозяйства в лесах Красноярского края. № 5-75.

Лебедев А.В., Иванова Э.А. Патология хвойных древостоев, пройденных низовыми пожарами. № 3-20.

Лебедев Ю.В. Методология многоцелевого лесопользования в общей системе природопользования региона. № 5-65.

Марченко И.С. Биологическое поле леса – теоретическая основа лесохозяйственного производства. № 1-2-57.

Матвеева Р.Н., Буторова О.Ф. Исследование деревьев и кустарников как источников получения растительного сырья. № 4-38.

Меркелов В.М., Поляков В.Н., Смирнов С.И. Радиоактивное загрязнение древесины в юго-западных районах Брянской области. № 1-2-100.

Мурахтанов Е.С., Булатный И.П., Мишин С.В. Особенности лесного хозяйства на радиоактивно загрязненных территориях. № 1-2-39.

Неволин О.А., Торхов С.В., Третьяков С.В. Геоинформационные системы – новый этап в развитии техники и технологии северного лесоустройства. № 5-130.

Обыденников В.И. Лесоводственно-экологические аспекты оценки систем рубок главного пользования и лесосечных машин. № 5-48.

Петрик В.В., Ярунов А.С. Точность ускоренных методов определения смолопродуктивности сосны. № 5-125.

Прокопцов В.В., Андрюшин Г.С. Влияние рубок ухода на состав и встречаемость растений живого напочвенного покрова в сосняках Опытного лесничества. № 1-2-64.

Решетников А.П., Тихонов А.С. К истории науки о лесе на Брянщине. № 1-2-14.

Рубцов В.И., Самошкин Е.Н. Интродукция древесных растений – важнейший путь увеличения биологического разнообразия лесных экосистем. №1-2-44.

Рябоконь А.П. Структурно-функциональная организация и антропогенная динамика сосняков различного целевого назначения на Восточной Украине. № 3-7.

Саковец В.И., Матюшкин В.А. Углеродный баланс в связи с ведением лесного хозяйства на торфяниках Карелии. № 5-112.

Самошкин Е.Н. Химические мутагены как индукторы наследственной и ненаследственной изменчивости древесных растений. № 1-2-53.

Сапожников А.П., Морин В.А. О теоретических основах деления лесов на группы и категории защитности. № 5-60.

Свиридов Л.Т. О классификации способов и устройств для обескрыливания семян хвойных пород. № 3-14.

Селиховкин А.В. Отравляющее воздействие промышленных загрязнителей воздуха на дендрофильных микрочешуекрылых на организменном уровне. № 5-89.

Селиховкин А.В. Изменение состояния растений под влиянием промышленного загрязнения воздуха на дендрофильных микрочешуекрылых на организменном уровне. № 5-94.

Смирнова М.Ю. Культуры некоторых хвойных экзотов в Опытном лесничестве. № 1-2-48.

Соколов А.И. Рубка и восстановление леса в Карелии. № 5-17.

Тарбаева В.М. Влияние аэротехногенного загрязнения на развитие семяпочек сосны обыкновенной на ранних стадиях. № 5-103.

Тихонов А.С. Разработка шкалы оценки возобновления хвойно-широколиственных насаждений. № 1-2-85.

Тихонов А.С. Об очередных задачах Учебно-опытного лесхоза. № 1-2-119.

Тихонов А.С., Ерохин А.В. Влияние главных рубок на смену сосны елью. № 1-2-80.

Тужилкина В.В. Пигментный комплекс хвои сосны в зоне действия лесопромышленного комплекса. № 5-108.

Устинов М.В., Шершнев И.В. Динамика, современное состояние и перспективы лесного фонда Учебно-опытного лесхоза. № 1-2-34.

Цветков В.Ф. Классификация вырубок и потенциал формирования насаждений в ельнике черничном. № 5-30.

Цветков В.Ф., Климов Р.Н., Козобродов А.С. К оценке и выбору способов лесовосстановления. № 5-22.

Чибисов Г.А. Биологическая продуктивность сосняков, формируемых рубками ухода. № 5-7.

Чистилин В.Г. Выборочная система хозяйства в сосняках зеленой зоны. № 1-2-73.

Шахнюк Л.А., Кишенков Ф.В., Звягин А.Е. Брянское опытное лесничество (к 90-летию со дня образования). № 1-2-9.

Шевелев С.Л. Ресурсы недревесного сырья в лиственнично-сосновых лесах Енисейского кряжа. № 4-23.

Шелухо В.П. Ослабление сосновых насаждений выбросами цементного производства. № 1-2-115.

Шелухо В.П., Лавров М.Т. Развитие экологических исследований фауны беспозвоночных в Брянском лесном массиве. № 1-2-25.

Шошин В.И., Кретов Е.С., Помогаева В.А., Смирнова М.Ю. К истории лесокультурного дела в Брянском опытном лесничестве. № 1-2-20.

Шошин В.И., Маркина З.Н. Лесные насаждения в мелиоративном комплексе радиоактивно загрязненных земель Брянщины. № 1-2-96.

Шошин В.И., Стефуришин М.В. Режим почвенно-грунтовых вод водноледниковых ландшафтов Брянского опытного лесничества. № 1-2-91.

Яковлев А.С., Яковлев И.А. Использование, воспроизводство и обогащение генетических ресурсов дубрав Среднего Поволжья. № 4-28.

ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

Анисимов Г.М. Об управлении экологической совместимостью системы движитель трелевочного трактора – лесная почва. № 3-27.

Анисимов Г.М. Методика прогнозирования проходимости трелевочного трактора. № 3-31.

Заикин А.Н., Сергеев А.И., Тишин С.Н. Обоснование рациональной схемы силовой передачи лесохозяйственных колесных тракторов. № 1-2-134.

Кулижников А.М., Метла Т.А., Карзин Е.Г. Методы и приборы для изысканий гидрогеологических условий на полосе вырьирования трассы в залесенной местности. № 3-50.

Лазарев В.В. Исследование влияния избирательного давления воздуха в шинах на технико-экономические показатели полноприводных колесных машин. № 1-2-125.

Лобанов В.Н. Исследование взаимодействия гусеничного движителя лесных машин со слабым грунтом. № 1-2-129.

Морозов В.С. Об определении модуля упругости мерзлого торфа. № 5-140.

Морозов В.С., Попов М.В. О методике разработки банка данных для лесовозных дорог Архангельской области. № 3-37.

Полетайкин В.Ф., Авдеева Е.В. Оценка параметров виброизоляции системы оператор – сиденье лесопогрузчика на стадии проектирования. № 4-42.

Синицын С.С. Оптимизация тяговосцепных свойств колесных лесотранспортных машин. № 1-2-138.

Соколов О.М., Марко Я.Ю., Ивко В.Р. Экологическое равновесие застраиваемых территорий. № 3-44.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

Варфоломеев Ю.А., Костина Е.Г. Энергетический обмен растений при действии антисептиков для древесины. № 3-59.

Грядунов С.С., Деревянко Е.В. Применение наплавки для восстановления и повышения износостойкости ножевых валов стружечных станков. № 1-2-146.

Ермолин В.Н. Модель древесины как объекта пропитки. № 3-75.

Кондратьев Ю.Н., Акишенков С.И., Ваенская А.П. Измерение остаточных внутренних напряжений в пиломатериалах после сушки. № 6-137.

Онегин В.И., Сосна Л.М. Совершенствование техники и технологии механической переработки древесины. № 6-121.

Памфилов Е.А. Особенности изнашивания и повышение стойкости дереворежущих инструментов. № 1-2-142.

Паянский-Гвоздев В.М., Онегин В.И., Сосна Л.М. Информационная поддержка технологического мониторинга процессов деревообработки. № 6-130.

Полубояринов О.И., Сорокин А.М. Физические свойства сосновой коры и ее компонентов. № 3-70.

Симонов А.С., Меркелов В.М., Малашенкова О.М. Метод эксцентричного получения строганого шпона из низкосортного сырья. № 1-2-149.

Симонов А.С., Меркелов В.М., Мельников В.С., Поляков В.Н. Особенности раскроя древесины, загрязненной радионуклидами. № 1-2-155.

Таратин В.В. Влияние геометрических параметров фрезерного инструмента агрегатного оборудования на величину угла среза технологической щепы. № 3-64.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Балакин В.М., Коршунова Н.И., Пазникова С.Н. Новый модификатор в производстве карбамидоформальдегидных смол и древесностружечных плит. № 6-116.

Васильев М.Н., Александров И.В., Сухов Д.А., Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Деркачева О.Ю. Модифицирование целлюлозосодержащих материалов в электронно-пучковой плазме. № 6-81.

Васильев С.Н., Рощин В.И., Костенко Л.Ю. Определение оптимальных параметров экстракционного процесса разделения экстрактивных веществ древесной зелени. № 6-92.

Гелес И.С. Отходы окорки ели как сырье для получения хвойного эфирного масла. № 3-89.

Гермер Э.И., Иоффе Л.О., Иванов Ю.С., Бродерзон А.Б., Фомина Н.И. Катализ кислородно-щелочной делигнификации щепы в пульсационной варочной установке с применением нового эффективного катализатора. № 3-95.

Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Применение реакции лигнина с барбитуровой кислотой для анализа лигнина и лигноцеллюлозных материалов. № 6-109.

Исаева Е.В., Подольская Т.М. Исследование эфирных масел *Populus balsamifera*. № 4-58.

Камакина Н.Д., Новожилов Е.В. Об определении количества модификатора в модифицированных технических лигносульфонатах. № 3-85.

Канарский А.В. Влияние регенерированной целлюлозы на свойства фильтровальных видов бумаги и картона. № 6-69.

Комаров В.И. Вязкоупругость целлюлозно-бумажных материалов. № 6-25.

Комаров В.И., Филиппов И.Б. Смеси волокнистых полуфабрикатов и их влияние на свойства бумажной массы. № 6-45.

Майер Л.В., Боголицын К.Г. Аналитическое центрифугирование лиственного сульфатного лигнина в органических растворителях. № 6-98.

Малютина Л.А. Влияние различных способов обезвоживания на извлечение биоактивных веществ из древесной зелени. № 3-80.

Прокшин Г.Ф., Стукова А.Г. О механизме очистки целлюлозно-волокнистой суспензии в центробежных сортировках. № 6-75.

Репях С.М., Рубчевская Л.П., Фадеева Н.В. Химический состав древесной зелени *Padus avium* Mill. Сообщение 1. № 4-46.

Репях С.М., Рубчевская Л.П., Фадеева Н.В. Химический состав древесной зелени *Padus avium* Mill. Сообщение 2. № 4-48.

Романов Е.М., Мухортов Д.И. Биотехнологические аспекты производства новых органо-минеральных удобрений для лесных питомников. № 4-76.

Рязанова Т.В., Михайлова Е.И., Ток М.В. Облагораживание экстрактов коры лиственницы сибирской методом мембранной технологии. № 4-68.

Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Дорофеева Л.А., Богданов А.В., Шалина Ж.В. Химический состав вегетативной части топинамбура и ее использование. № 4-71.

Симкин Ю.Я., Петров В.С. Альтернативные технологии получения активных углей из формованного гидролизного лигнина. № 4-63.

Синькевич С.М., Коржицкая З.А., Синькевич Т.А. Качество древесины ели, выращенной при комплексном уходе за лиственно-еловыми древостоями. № 6-17.

Смирнов Р.Е., Бутко Ю.Г., Булгаков С.В., Ашева И.Л. Поведение углеводов и лигнина при сульфит-фосфорнокислой варке еловой древесины. № 6-55.

Степень Р.А., Репях С.М. Влияние основных факторов на выделение эфирного масла кедра сибирского. № 4-50.

Терентьев О.А., Куров В.С., Львов А.И. Теоретическое обоснование условий работы смесительных насосов бумагоделательных машин при минимальном уровне пульсаций давления. № 6-64.

Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. Комплексная переработка древесной зелени хвойных. № 6-88.

Федорова Э.И., Никулина Л.А., Меркулова Т.А., Терзи А.И., Калинин Н.Н. Комплексное использование пероксида водорода при отбелке сульфатной целлюлозы. № 6-59.

Хабаров Ю.Г., Герасимова Л.В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 1. Механизм реакции модификации. № 6-102.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Берестов В.Л., Моисеева О.Д. Проблемы финансирования лесного хозяйства. № 1-2-166.

Закиров А., Жежкун И.Н. Совершенствование территориально-производственной структуры лесопромышленного комплекса на региональном уровне в условиях переходного периода. № 1-2-170.

Концевой П.Я. Формирование рыночных отношений в лесном хозяйстве. № 1-2-161.

МЕТОДИКА И ПРАКТИКА ПРЕПОДАВАНИЯ

Свищев С.И. «Экономическая теория» или «Теоретическая экономика». № 3-110.

МАТЕРИАЛЫ РОССИЙСКО-НОРВЕЖСКОГО СЕМИНАРА

Богданович Н.И. Адсорбенты из отходов лесопромышленных предприятий для решения экологических проблем. № 4-92.

Боголицын К.Г. Образовательные программы в области инженерной экологии. № 4-86.

Комарова Г.В., Попова Н.Р. Актуальные проблемы инженерной экологии на Европейском Севере. № 4-82.

Миняев А.П., Андреев В.А., Кузнецов В.С. Экологическая обстановка в Архангельской области. № 4-97.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ И ОБМЕН ОПЫТОМ

Архицкий А.Г. Влияние радиационного загрязнения территории на грунтовую всхожесть семян, рост и развитие всходов и сеянцев ели обыкновенной. № 1-2-188.

Бугаев Ю.В. Имитационная модель прогнозирования характеристик продукции раскроя при глубокой переработке древесины. № 4-115.

Быков В.Ф. Изнашивающее воздействие лесных почв Нечерноземья. № 1-2-183.

Ёзиев Л.Х. Рост вяза перистоветвистого и платана восточного в насаждениях южного Узбекистана.. № 3-114.

Исупова Т.С. К вопросу о динамике рычажно-грузового механизма натяжения пилы вертикального ленточнопильного станка. № 3-117.

Калитеевский Р.Е., Плюснин В.Н., Сухов И.Е. Модульное оборудование в информационных технологиях раскроя хлыстов. № 4-130.

Канарский А.В. Совершенствование способов обработки целлюлозы в технологии фильтровальных видов бумаги и картона. № 4-111.

Капустин Р.П. Повышение срока службы рабочей жидкости гидропривода лесных машин. № 1-2-180.

Кащеев В.А. Аккумуляция радиоизотопов цезия подростом сосны на почвах с различной плотностью радиоактивного загрязнения. № 1-2-192.

Кишенков Ф.В., Тарасенко В.П., Шошин В.И. Колыбель отечественной лесной науки. № 1-2-174.

Ключарева И.Ю. Исследование физико-механических свойств золы Новодвинской ТЭС. № 4-102.

Кунтыш В.Б., Стенин Н.Н. Теплообмен и сопротивление зигзагообразных ребристых пучков. № 3-120.

Осташев С.И., Сабуров Э.Н., Смолина Н.В. Исследование циклонного потока в окрестности круглой соосной с ним трубы. № 3-128.

Перепечина Ю.И. Лесопользование в сосновом лесосеменном хозяйстве. № 1-2-185.

Поляков Н.Е. Природно-технологическая модель леса как основа лесохозяйственного производства. № 1-2-177.

Тимерьянов А.Ш., Андрианов П.Д. Монотерпены эфирного масла лиственницы Сукачева. № 4-106.

Шепель Г.А., Василишин И.И., Радюшин В.В. Пути снижения потерь электроэнергии и выбросов электростанций предприятий лесоперерабатывающего комплекса. № 4-120.

ИСТОРИЯ НАУКИ

Бобров Р.В. Опыт организации лесного хозяйства в имениях Строгановых. № 4-139.

Войнов Г.С. Развитие идей В.В. Докучаева в лесной биогеоценологии (к 150-летию со дня рождения В.В. Докучаева). № 3-141.

Гусев И.И. Василий Илларионович Левин (к 100-летию со дня рождения). № 1-2-199.

Неволин О.А. Летопись лесного дела (к 165-летию «Лесного журнала» и 40-летию серии «Известия высших учебных заведений»). № 6-5.

Мартынов А.Н. Основатель научного лесоводства (к 130-летию со дня рождения Г.Ф. Морозова). № 1-2-196.

Редько Г.И., Алексеев А.С., Ветров Л.С. К 70-летию со дня рождения Александра Георгиевича Мошкалева. № 4-144.

КОНФЕРЕНЦИИ И СОВЕЩАНИЯ

Степень Р.А. Вторая региональная конференция по непрерывному экологическому образованию. № 1-2-205.

Уголев Б.Н. Московская сессия Координационного совета по древесиноведению и II Международный симпозиум. № 1-2-203.

ЮБИЛЕИ

Коллеги и соратники. Для таланта 60 лет – не возраст. № 4-7.

Ревяко И.В., Ивонин В.М., Кулик Н.Ф., Кулыгин А.А., Сидаренко П.В. Виталий Сергеевич Майоров. № 6-141.

НЕКРОЛОГИ

Коллеги и ученики. Памяти В.Н. Сергеевой. № 1-2-207.

Коллеги и ученики. Памяти Анатолия Васильевича Веретенникова. № 5-146.

Редколлегия и редакция «Лесного журнала». / Памяти Юрия Григорьевича Бутко. № 6 - 142.