

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.082

ВЛИЯНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ
НА ВЯЗКОСТЬ МОНОСУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Н. Д. КАМАКИНА, Е. В. НОВОЖИЛОВ, Б. Д. БОГОМОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

Известно, что отработанный моносльфитный щелок на натриево-основании обладает высокой вязкостью, которая выше, чем вязкость сульфитного и черного сульфатного щелоков. Высказывалось предположение [1, 8], что вязкость моносльфитного щелока (МЩ) определяется высокой степенью полимеризации (СП) лигносульфонатов и гемицеллюлоз, содержащихся в нем. Однако ряд авторов [3, 7] показали, что в МЩ только гемицеллюлозы являются высокомолекулярными, а лигносульфонаты имеют относительно низкую молекулярную массу.

Было установлено [4], что в результате термообработки в течение 1 ч при 200 °С вязкость МЩ существенно снижалась. Предполагалось, что это вызвано распадом гемицеллюлоз.

Для того чтобы проверить действие повышенной температуры на вязкость МЩ и деградацию растворенных гемицеллюлоз, была проведена обработка щелока Архангельского ЦБК при 170 и 180 °С в течение 1, 2 и 3 ч. Исходный образец щелока имел содержание сухих веществ 10,8 %, рН 6,9, вязкость при 20 °С — $4,39 \cdot 10^{-3}$ Па · с, содержание и СП гемицеллюлоз — соответственно 21,1 г/л и 112. После термообработки определяли вязкость щелока, а также содержание и СП гемицеллюлоз.

Гемицеллюлозы выделяли следующим образом [5]: 50 мл щелока обрабатывали катионитом для удаления ионов натрия. Катионит отделяли путем фильтрации и промывали водой. К полученному фильтрату добавляли четырехкратный объем этанола и NH_4Cl до концентрации 1 г/л. Гемицеллюлозы отделяли центрифугированием, промывали этанолом, эфиром и сушили в вакууме до постоянной массы.

СП гемицеллюлоз определяли по значениям их характеристической вязкости в растворе кадоксен — вода в соотношении 1:1. Вязкость измеряли при $20 \pm 0,03$ °С на капиллярном вискозиметре, устройство которого позволяло разбавлять раствор гемицеллюлоз до различных концентраций непосредственно в самом приборе. СП гемицеллюлоз рассчитывали по формуле [6]

$$[\eta] = 9,2 \cdot 10^{-3} (\text{СП})^{0,84},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора гемицеллюлоз, мл/г;
СП — степень полимеризации гемицеллюлоз.

На рис. 1 показана зависимость вязкости щелока η от температуры t и продолжительности обработки τ .

Из рис. 1 видно, что вязкость щелока снижалась с увеличением температуры и продолжительности обработки. Максимальное уменьшение вязкости, на 64 % по сравнению с исходным значением, отмечено после термообработки при 180 °С в течение 3 ч.

В среде МЩ, близкой к нейтральной, гемицеллюлозы довольно устойчивы к действию высокой температуры. В изученных условиях обработки сохранилось от 88 до 43 % растворенных гемицеллюлоз со СП от 86 до 50.

С повышением температуры от 170 до 180 °С степень разрушения гемицеллюлоз увеличилась в 2 раза. При постоянной температуре концентрация гемицеллюлоз уменьшалась через каждый час обработки при 170 °С примерно на 10 %, при 180 °С — на 20 % (рис. 2).

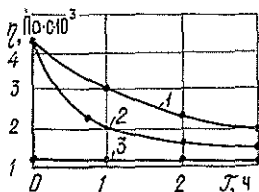


Рис. 1. Зависимость вязкости щелока η от температуры t и продолжительности обработки τ : 1 — $t = 170^\circ\text{C}$; 2 — 180°C ; 3 — для водных растворов, оставшихся после осаждения гемицеллюлоз и отгонки спирта

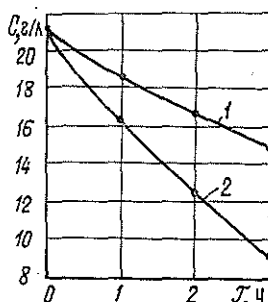


Рис. 2. Зависимость содержания гемицеллюлоз C в щелоке от температуры t и продолжительности обработки τ : 1 — $t = 170^\circ\text{C}$; 2 — 180°C

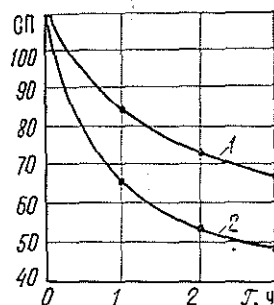


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации СП гемицеллюлоз от температуры t и продолжительности обработки τ : 1 — $t = 170^\circ\text{C}$; 2 — 180°C

Как и следовало ожидать, одновременно с повышением температуры и увеличением продолжительности воздействия уменьшалась СП гемицеллюлоз, однако даже после длительной обработки она была довольно высокой.

Ход кривых на рис. 1, 2, 3 убедительно свидетельствует о взаимосвязи между количеством, молекулярной массой растворенных гемицеллюлоз и вязкостью МЩ. С одной стороны, чем более разрушены гемицеллюлозы, тем ниже вязкость щелока. С другой стороны, после обработки в различных условиях (170°C , 3 ч и 180°C , 1 ч), но при практически равной концентрации и СП гемицеллюлоз, вязкость МЩ также была одинаковой.

Для того чтобы оценить вклад лигносульфонатов и других органических веществ, определяли вязкость водных растворов, оставшихся после осаждения гемицеллюлоз и отгонки спирта. Перед проведением анализа указанные растворы нейтрализовали гидроксидом натрия до рН 7 и упаривали до первоначального объема щелока, взятого на обработку.

Полученные значения вязкости были примерно одинаковы и составляли от $1,11 \cdot 10^{-3}$ до $1,15 \cdot 10^{-3}$ Па·с вне зависимости от условий термообработки. Это еще раз подтверждает, что основной компонент, ответственный за вязкость МЩ, — частично разрушенные гемицеллюлозы.

Показатель	Численное значение показателя для моносульфитного щелока ЦБК		
	Архангельского	Котласского	Пермского
рН щелока	7,11	6,45	5,45
Вязкость щелока, Па·с·10 ³	3,00	2,00	1,40
Содержание сухих веществ, %	11,00	10,40	11,10
Содержание органических веществ, % от сухих веществ	59,50	59,30	98,00
Концентрация гемицеллюлоз, г/л	16,80	12,60	15,40
Содержание гемицеллюлоз, %: от сухих веществ	14,60	11,50	13,40
от органических веществ	24,50	19,50	13,60
СП гемицеллюлоз	110	100	30

На деградацию гемицеллюлоз существенное влияние оказывают условия моносльфитной варки и состав варочного раствора. Из образцов МЩ на натриевом основании Архангельского и Котласского ЦБК и аммониевого щелока Пермского ЦБК были выделены гемицеллюлозы и определена их СП. Показатели гемицеллюлоз, выделенных из моносльфитных щелоков, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что содержание гемицеллюлоз в щелоках примерно одинаково и находится в пределах от 11,5 до 14,6 % от их сухого остатка. Наибольшее содержание и самая высокая СП определены у гемицеллюлоз, выделенных из МЩ Архангельского ЦБК. Несколько ниже эти показатели у гемицеллюлоз щелока Котласского ЦБК. В то же время СП гемицеллюлоз аммониевого щелока равна 30, что примерно в 3,5 раза ниже, чем у гемицеллюлоз щелоков на натриевом основании.

Ранее нами [2] были изучены свойства МЩ указанных предприятий и установлено, что при равном содержании сухих веществ наибольшей вязкостью обладал щелок Архангельского ЦБК, наименьшей — щелок Пермского ЦБК, а щелок Котласского ЦБК занимал промежуточное положение между ними. Сопоставляя эти данные с анализами выделенных гемицеллюлоз, следует сделать вывод, что вязкость моносльфитного щелока пропорциональна концентрации гемицеллюлоз в растворе и их СП.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Волков А. Д., Григорьев Г. П. Физические свойства щелоков целлюлозного производства.— М.: Лесн. пром-сть, 1970.— С. 57—59. [2]. Камаккина Н. Д., Новожилов Е. В., Богомолов Б. Д. О вязкости моносльфитных щелоков производственных варок // Лесн. журн.— 1986.— № 5.— С. 123—125. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Новожилов Е. В. Изучение полимолекулярного состава органической части моносльфитного щелока методами гель-фильтрации и электрофореза // Исследования в области химии древесины: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф.— Рига: Зинатне, 1978.— С. 82—83. [4]. Новожилов Е. В., Богомолов Б. Д., Хабаров Ю. Г. О деградации гемицеллюлоз, перешедших в щелок при моносльфитной варке полуцеллюлозы // Лесн. журн.— 1979.— № 2.— С. 88—91. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Новожилов Е. В., Миловидова Л. А., Прокшин Г. Ф. Изучение состава и свойств гемицеллюлоз, выделенных из моносльфитного щелока различными методами // Лесн. журн.— 1981.— № 5.— С. 100—103. (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.— М.: Лесн. пром-сть, 1972. [7]. Benko J. The measurement of molekular weight of lignasulfonic acids and related materials by diffusion. IV // TAPPI.— 1964.— Vol. 47, N 8.— P. 508—514. [8]. Hajn S. Physical properties of neutral sulphite spent liquors // TAPPI.— 1957.— Vol. 40, N 11.— P. 921—926.

Поступила 2 марта 1987 г.

УДК 676.017.2

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ БУМАГИ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКИХ СРЕД

Б. П. ЕРЬХОВ, В. И. СКРИПОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Первые работы [1—3], посвященные исследованию воздействия жидких сред на структуру целлюлозно-бумажных материалов, были проведены с использованием низкочастотных прямого и обратного маятников по ОСТ 81—109—76. Эти исследования показали, что структурообразовательные процессы протекают достаточно быстро и поэтому сравнительно большое время измерений (до 20 мин) с помощью низкочастотных крутильных маятников может оказаться тормозом для надежной фиксации мобильной структуры целлюлозно-бумажных материа-

лов. Следует отметить недостаточное внимание специалистов отрасли к временным изменениям структуры, в особенности после обнаружения явления тиксотропии в материалах, находящихся в воздушно-сухом состоянии [4, 5].

После выхода в свет ОСТ 13—163—83 «Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Бумага. Картон. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности», введенного в действие с 01.01.84 г., и появления в отрасли уже 65 экз. разработанной совместно с ЭПМ ЦНИИБа установок типа УРОМС* появилась возможность проводить указанные исследования экспрессным неразрушающим методом на высокочастотном крутильном маятнике, когда чистое время измерений составляет величину порядка 10^{-2} с [5, 6, 7].

Оказалось, что основные структурные изменения в материалах при воздействии жидких сред происходят в течение первых минут [6, 7] и, следовательно, на данном этапе не существует альтернативы установки типа УРОМС. А так как жидкая среда в основном влияет на межволоконные связи различного уровня [2, 3], то появляется возможность направленного на них воздействия с целью утилитарного использования этих эффектов для достижения бумагой различных свойств: печатных, гофрируемости, влагопрочности, скручиваемости и др.

Авторы статьи не ставят перед собой задачу довести до инженерно-технологического использования в практике хотя бы одну из перечисленных проблем получения материала с заданными свойствами. Мы лишь обращаем внимание технологов на возможные пути решения подобных задач. Именно по этим причинам выбор конкретных объектов исследования и жидких сред может показаться читателю случайным, однако мы надеемся, что изложенные результаты откроют специалистам-технологам глаза на неиспользуемые до сих пор возможности разумного управления структурообразовательными процессами в наших материалах.

В качестве объектов исследования были выбраны типографская бумага (ТБ) № 1 и бумага типа «Школьная» с добавкой 75 % термомеханической массы (ТММ) производства Сыктывкарского ЛПК. В качестве жидкостей использовали воду, трансформаторное масло ТУ 38101—282—75 и изопропиловый спирт.

Все измерения проводили следующим образом. Плоский образец кольцевой формы зажимали в пассивном захвате установки УРОМС, а затем в измерительную камеру подавали исследуемую жидкую среду. В течение всего времени измерений образец не вынимали из измерительной камеры.

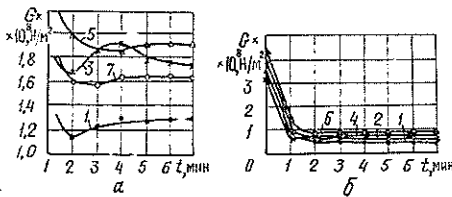


Рис. 1. Зависимость модуля сдвига G от времени выдержки t в воде типографской бумаги № 1 (а) и бумаги «Школьная» (б)

На рис. 1 показан характер изменения модуля сдвига во времени при воздействии воды на типографскую бумагу (ТБ) № 1 (кривые а) и на бумагу «Школьная» (кривые б) для девяти параллельных образцов (для удобства анализа на рис. 1, а, б изображены по четыре кривых). Исходные значения модуля сдвига для образцов ТБ варьируют в пределах $(6,2 \dots 7,5) \times 10^8$ Н/м² и на кривых а не обозначены. (На рис. 1—3 номера кривых означают номера исследованных параллельных образцов).

* Установка для резонансного определения модуля сдвига.

Время наблюдений составляло всего 20 мин, но структурное разрушение бумаги обоих видов заканчивалось спустя 3...4 мин после погружения в воду.

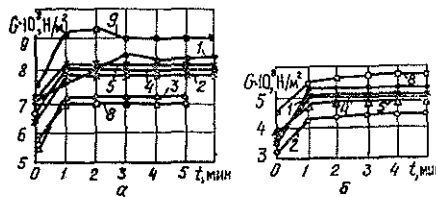
Если для образцов ТБ после достижения минимума модуль сдвига перед выходом на плато значение [7] возрастает на 3...16 %, то для образцов ТММ это возрастание не наблюдается. Последнее можно объяснить затруднительностью переупаковки структурных элементов из древесной массы.

Для обоих материалов равновесное значение модуля сдвига в воде составляет около 20 % от исходного его значения на воздухе.

Интерпретация полученных результатов, как и в работе [2], сводится к тому, что водородные связи при погружении в воду заменяются водяными мостиками и основной вклад в структурную прочность материала дают механические силы трения.

С целью уменьшения трения и зацепления между волокнами, а также желая по возможности не затрагивать водородные связи, была проведена следующая серия экспериментов с использованием трансформаторного масла.

Рис. 2. Зависимость модуля сдвига G от времени выдержки t в трансформаторном масле типографской бумаги № 1 (а) и бумаги «Школьная» (б)



На рис. 2 представлены аналогичные кривые временного изменения модуля сдвига для девяти образцов ТБ (кривые а) и бумаги «Школьная» (кривые б). Каждый опыт проводили 15 мин, а на рис. 2 время экспозиции составляет всего лишь 5...6 мин, так как уже в первые 2...3 мин за счет перестройки структурных элементов модуль сдвига вырос в среднем на 20 % для ТБ и до 40 % — для бумаги «Школьная».

Эти данные несколько отличаются от результатов, опубликованных в нашей ранней статье [3], где зафиксировано начальное падение модуля сдвига, а затем его возрастание. Это связано с тем, что ранее мы использовали низкочастотный крутильный маятник и образец после предварительной и непродолжительной пропитки маслом все время находился на воздухе, а не в жидкой среде. По этой причине переупаковка структурных элементов, которая может быть вызвана либо пластическими деформациями [5], либо динамическим воздействием [4], либо влиянием различных жидкостей [6], в последнем случае существенно облегчается и приводит к более выгодной с энергетической точки зрения и плотной структуре в соответствии со вторым началом термодинамики.

Поскольку по мере высыхания трансформаторного масла модуль сдвига и, следовательно, прочность материала возрастают, можно сделать бесспорный вывод о том, что упаковка структурных элементов исследуемых материалов после их изготовления далека от оптимальной и ею можно целенаправленно управлять, используя, к примеру, трансформаторное масло.

Третья серия опытов была проведена с изопропиловым спиртом, который, по данным работы [2], достаточно слабо влияет на водородные связи и, по сравнению с водой, не приводит к такому резкому изменению структуры наших материалов.

На рис. 3 показан характер зависимости модуля сдвига во времени для типографской бумаги № 1 по 10 параллельным образцам.

Анализ графиков на рис. 3 показал, что изопропиловый спирт можно использовать в качестве жидкости, приводящей к временному

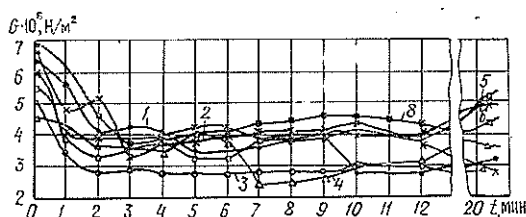


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига G от времени выдержки t в изопропиловом спирте типографской бумаги № 1

ослаблению структурных связей, так как по мере его высыхания в течение суток структура возвращается практически к исходной. Можно вообразить такой процесс, как, например, крепирование или гофрирование, когда такое временное ослабление структуры материала будет уместно использовать в технологии.

Таким образом, установку типа УРОМС можно использовать для оперативного исследования кинетики быстротекающих структурообразовательных процессов в целлюлозно-бумажных материалах. Самые существенные структурные изменения происходят в первые минуты воздействия на них жидкой среды. Дифференцированное воздействие различных жидкостей на межволоконные связи различного уровня может приводить к уменьшению или увеличению жесткости материалов, а также к временному снижению их структурной прочности. Следовательно, открываются новые пути для использования этих эффектов в целлюлозно-бумажной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аким Э. Л., Ерыхов Б. П., Миркамиллов Ш. М. О применимости неразрушающих методов для изучения влияния жидких сред на структуру целлюлозных материалов // Узбек. хим. журн.— 1976.— № 1.— С. 40—44. [2]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование связей структурных элементов в бумаге методом свободных крутильных колебаний // Лесн. журн.— 1980.— № 3.— С. 62—66. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование кинетики структурных изменений в бумаге методом крутильных колебаний // Лесн. журн.— 1982.— № 2.— С. 68—71. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Дополнительные доказательства наличия тиксотропии у бумаги. // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 93—99. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Исследование тиксотропии в целлюлозно-бумажных материалах высокочастотным крутильным маятником // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 64—68. (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Ерыхов Б. П., Тимошенко Е. П., Фляте Д. М. Исследование кинетики структурных изменений бумаги в жидкости. // Лесн. журн.— 1984.— № 3.— С. 79—82. (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Использование резонансного метода для изучения кинетики разупрочнения целлюлозных материалов в воде / Б. П. Ерыхов, А. Н. Наумов, А. С. Зияев, Ш. М. Миркамиллов. // Химия древесины.— 1982.— № 4.— С. 69—72.

Поступила 19 февраля 1987 г.

УДК 676.017.9

НЕЙТРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНАЯ ПРОКЛЕЙКА БУМАГИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ ДИСПЕРСИЯМИ

П. Ф. ВАЛЕНДО

Белорусский технологический институт

Для придания волокнистым материалам повышенной гидрофобности в бумажной промышленности вместо канифоли ищут новые проклеивающие добавки [4].

В Белорусском технологическом институте разработаны способы проклейки в массе гидрофобизирующими дисперсиями с использованием в качестве коагулянтов — катионных водорастворимых полиэлектро-