

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. Бутко Ю. Г., Макушин Е. М. Ступенчатые варки целлюлозы.— М.: ВНИПИЭИлеспром, 1968.— 57 с. [2]. Двухступенчатая сульфитная варка целлюлозы / Ю. Н. Ефремов, С. А. Пузырев, Р. Е. Смирнов и др. // Бум. пром-сть.— 1988.— № 2.— С. 6—7. [3]. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов.— М.: Наука, 1965. [4]. Смирнов Р. Е., Элиашберг М. Г. Влияние условий первой ступени двухступенчатой варки на выход и качество целлюлозы // Реф. информ.— 1973.— № 9.— С. 10—11.— (ВНИПИЭИлеспром, Целлюлоза, бумага и картон).

Поступила 21 сентября 1989 г.

УДК 547.992.3

## О СОЛЬВАТАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. В. НЕКРАСОВ, А. В. ФЕСЕНКО, О. М. СОКОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

Взаимодействие растворенного вещества с растворителем тесно связано с явлением сольватации [2]. Силы взаимодействия между веществом и растворителем подразделяют на более слабые — вандерваальсовские — и более сильные, обусловленные водородными связями. Различают два вида физической сольватации: близко- и дальнедействия. В растворах высокомолекулярных соединений (ВМС) могут одновременно наблюдаться процессы сольватации и ассоциации растворенных макромолекул ВМС. Исследования растворов сульфатного лигнина в органических растворителях показали [3—5], что степень сольватации лигнина существенным образом зависит от природы растворителя, концентрации раствора и его температуры.

В настоящей работе поставлена цель: исследовать степень сольватации лигносульфонатов в водных растворах.

В качестве объекта изучения выбраны лигносульфонаты технические (ЛСТ) Архангельского ЦБК, соответствующие ОСТ 13-183—83.

Физико-химические показатели ЛСТ:

Массовая доля сухих веществ, % . . . . .	50,6
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % . . . . .	16,0
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1 234
Содержание метоксильных групп, % . . . . .	8,27
Содержание кислых групп, мг · экв/г . . . . .	3,15
Среднемассовая молекулярная масса, $\overline{M}_w$ . . . . .	48 400
Среднечисловая молекулярная масса, $\overline{M}_n$ . . . . .	9 700
Степень полидисперсности, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ . . . . .	4,99
Характеристическая вязкость, 100 мл/г . . . . .	0,05

Массовую долю сухих веществ и золы, плотность определяли по методикам [6], содержание метоксильных и кислых групп — по методикам [1], средние молекулярные массы ЛСТ и степень полидисперсности — методом гель-фильтрации [7, 8].

Степень сольватации макромолекулами ЛСТ молекул растворителя рассчитывали по метрике, описанной в работах [2—5], согласно уравнению:

$$h = \left(1 - \frac{\beta_s}{\beta_s^0}\right) \frac{w_1}{w_2}, \quad (1)$$

где  $\beta_s^0$  и  $\beta_s$  — адиабатические сжимаемости растворителя и раствора;

$W_1$  и  $W_2$  — массовая доля растворителя и растворенного ЛСТ;

$h$  — степень сольватации, количество воды, сольватированной единицей массы растворенного ЛСТ.

Адиабатическая сжимаемость может быть подсчитана из соотношения

$$\beta_s = U^{-2} \rho^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  — плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;  
 $U$  — скорость распространения ультразвука в растворе, м/с.  
 С учетом (2) уравнение (1) принимает вид

$$h = \left( 1 - \frac{\rho_1 U_1^2}{\rho_2 U_2^2} \right) \frac{w_1}{w_2} \quad (3)$$

Скорость ультразвука определяли по методике, описанной в работах [3—5]. Частота ультразвука  $\nu = 1,8$  МГц. Схема установки описана в работе [5]. В схему нами внесены изменения. Вместо осциллографа ЭО-58 введен осциллограф С1-40, на экране которого отсчитывали время прохождения ультразвукового импульса, излучаемого датчиком УДМ-1М. Точность определения скорости ультразвука составила 0,5 %. Исследовали водные растворы ЛСТ при 20 °С с разным массовым содержанием. Результаты представлены в таблице.

Массовое содержание ЛСТ в растворе, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Скорость ультразвука $U \cdot 10^{-3}$ , м/с	Адиабатическая сжимаемость, с <sup>2</sup> · м/кг	Степень сольватации, кг Н <sub>2</sub> О/кг ЛСТ
10	1 038	1,53	412	0,778
19	1 083	1,57	375	0,718
30	1 130	1,62	337	0,590
34	1 151	1,63	327	0,534
42	1 193	1,67	300	0,462
46	1 215	1,68	292	0,414
50	1 234	1,70	280	0,379

Степень сольватации ЛСТ линейно убывает с возрастанием массового содержания ЛСТ в растворе, изменяясь от 0,778 кг Н<sub>2</sub>О/кг ЛСТ в 10 %-м растворе до 0,379 кг Н<sub>2</sub>О/кг ЛСТ в 50 %-м растворе.

Как было показано в работах [4, 5] сольватация сульфатным лигнином определяется доступностью функциональных групп лигнина, которая, в свою очередь, зависит от свойств растворителя, возможности образования водородных и других связей, способности к ассоциации макромолекул. Эти рассуждения полностью можно перенести и на ЛСТ.

В изотермических условиях с увеличением массового содержания ЛСТ в растворе главную роль играют процессы ассоциации макромолекул. Следовательно, часть функциональных групп ЛСТ участвует в процессе ассоциации, т. е. уменьшается количество функциональных групп, способных сольватировать молекулы воды за счет водородных связей.

Сопоставляя процессы сольватации сульфатного лигнина в неводных растворах с сольватацией ЛСТ в воде, можно указать на ряд общих закономерностей. Во-первых, это линейная убыль сольватации в изотермических условиях с ростом массового содержания раствора, которая может служить косвенным доказательством того, что уменьшение сольватации обусловлено одним механизмом — взаимодействием функциональных групп макромолекул как сульфатного лигнина, так и ЛСТ друг с другом. Во-вторых, число молекул диметилформамида, удерживаемых в сольватной оболочке лигнином,  $N = (0,782/73,1) \times 6,02 \cdot 10^{26} = 6,43 \cdot 10^{24}$  молекул на 1 кг сульфатного лигнина, а в сольватной оболочке ЛСТ число молекул воды  $N = (0,778/18) \times 6,02 \cdot 10^{26} = 28 \cdot 10^{24}$  на 1 кг ЛСТ, т. е. в четыре раза больше. Для других растворителей это число будет еще больше. Сложный состав ЛСТ не позволяет сделать более определенных выводов о характере взаимодействия молекул воды с макромолекулами ЛСТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1987.— 230 с. [2]. Некра-

сов В. В. О связи энергии активации вязкого течения растворителя с мольной сольватацией сульфатного лигнина в растворах // Лесн. журн.—1977.— № 3.— С. 97—100.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Некрасов В. В. О сольватации лигнина в растворах диоксана // Лесн. журн.—1973.— № 1.— С. 168—170.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Некрасов В. В. Сольватация макромолекул сульфатного лигнина в метилцеллозольве и тетрагидрофуруриловом спирте // Лесн. журн.—1979.— № 3.— С. 87—89.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Некрасов В. В., Соколов О. М., Боховкин И. М. О сольватации сульфатного лигнина в некоторых органических растворителях // Лесн. журн.—1975.— № 2.— С. 114—117.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. ОСТ 13—183—83. Лигносальфонаты технической.— Взамен ОСТ 81—79—74; Введ. 01.11.84 до 01.11.89. [7]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 76 с. [8]. Соколов О. М., Фесенко А. В. Расчет на ЭВМ «Минск-32» молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений по данным гель-хроматографии.: Методические указания.— Архангельск, 1979.— 32 с.

Поступила 31 марта 1989 г.

УДК 676.017 : 539.412

## ВЛИЯНИЕ СКРУЧИВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

А. В. БЫВШЕВ, Н. М. МЕЛЬНИЧУК, Е. Е. САВИЦКИЙ,  
В. В. ЛЕВШИНА

Сибирский технологический институт

Известно, что явление скручивания волокон наблюдается на различных стадиях бумагоделательного производства, в частности, в процессе размола. Особенно это явление присуще размолу целлюлозы при высокой концентрации — выше 20 %. Установлено [2], что волокна целлюлозной суспензии 30 %-й концентрации, пропущенные через рафинер, скручиваются вдоль их широких сторон и лежат на своих узких сторонах. Вследствие этого они выглядят более тонкими, чем обычные волокна. В действительности продольное сжатие волокон слегка увеличивает площадь поперечного сечения их стенок. Поскольку размол в рафинере при высокой концентрации массы несколько уменьшает фибриллирование и вызывает сжатие и скручивание волокон, площадь эффективного контакта смежных волокон снижается, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению прочности бумаги на разрыв.

Авторы [5] показали, что скручивание волокон снижает потенциальную прочность бумаги примерно на 40 %.

При изучении явления кручения одиночных волокон [6] установлено, что оно связано со спиральным расположением микрофибрилл во вторичной стенке целлюлозного волокна, прежде всего в слое  $S_2$ . При увлажнении целлюлозного волокна под нагрузкой вращение происходит против часовой стрелки (если его рассматривать со стороны закрепленного конца) и может достигать шести полных витков [3]. Увлажнение приводит к удлинению волокна (за счет скручивания спирали микрофибрилл), а сушка — к сокращению с одновременным возникновением значительных механических усилий. Волокна ранней древесины сосны при увлажнении более склонны к кручению по сравнению с волокнами поздней древесины.

С использованием микроскопических методов исследования [4] было показано, что волокна разрушаются в тех областях, где они скручиваются и изгибаются.

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что вопросы, связанные с исследованием явления скручивания единичных целлюлозных волокон и его влиянием на физико-механические свойства