

тем ниже его упорядоченность, тем выше подвижность его звеньев, тем выше скорость гидролитической деструкции. Следует отметить, что факт зависимости скорости гидролиза целлюлозы от величины объемной массы однажды уже констатировался [6].

По устойчивым значениям констант скорости гидролитической деструкции выделяют три структурных состояния целлюлозы: аморфное  $k_1$ , мезаморфное  $k_2$  и кристаллическое  $k_3$ . Точнее, процесс гидролиза целлюлозы проходит во всех состояниях с преобладанием одного из трех состояний в каждый выделенный отрезок времени гидролитического распада. Константы скорости можно рассматривать как эффективные константы. Воздействие параметров надмолекулярной структуры полимера на его способность вступать в химическую реакцию определяется как структурный эффект.

Из вышеизложенного следует, что изменение значений параметров уравнения кинетики в ходе процесса, применительно к реакциям полисахаридов, характеризует вполне определенные свойства их структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1978, с. 328. [2]. Зорина Р. И., Ельницкая З. П. Исследование кинетики изменения физико-химических свойств целлюлозы под действием щелочных растворов.— Химия и технология целлюлозы, 1980, вып. 7, с. 108—111. [3]. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Лесн. пром-сть, 1978, с. 263. [4]. Лендьял П., Морван Ш. Химия и технология целлюлозного производства/ Пер. с нем. Под ред. А. Ф. Тищенко.— М.: Лесн. пром-сть, 1978, с. 544. [5]. Меос А. И. О прочности бумаги на разрыв: Материалы ЦНИИБа.— М.: Гослесбумиздат, 1953, вып. 40, с. 148—171. [6]. Шарков В. И., Леванова В. П. О зависимости между удельным весом целлюлозы и ее реакционной способностью при гидролизе и этанолизе.— Высокомолекулярные соединения, 1963, вып. 5, с. 729—734. [7]. Вугд L. Web shrinkage energy: on index of network fiber boinding.— Tappi, 1974, 57, N 6, p. 87—91.

Поступила 7 июня 1985 г.

УДК 676.017.001.24

### ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕРЕВОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТАВА БУМАГИ ПО ВОЛОКНУ

Н. П. ЛУГОВАЯ, Е. В. ГОНЧАРОВА, О. М. РЕВЕНКО, С. А. ХОМИЧЕВ

ЦНИИБ

При определении качества и структуры бумаги большое значение имеет анализ бумаги по волокну, основанный на изучении микроструктурных признаков и способности волокон различного происхождения принимать под действием реактивов и красителей различную окраску.

Для вычисления процентного соотношения различного вида волокон в общей композиции бумаги и картона количество волокон каждого вида умножают на соответствующий переводной коэффициент. В настоящее время волокнистый состав определяют по ГОСТу 7500—75 [1], в котором приведены усредненные значения переводных коэффициентов, заимствованные из иностранных стандартов. Для хвойной целлюлозы применяют коэффициент 0,9, для лиственной 0,6, для древесной массы 1,3 [1].

Переводные коэффициенты для различных видов полуфабрикатов впервые определены в 1942 г. в Америке Дж. Граффом [4]. В мировой практике это наиболее широко распространенный метод. Дж. Графф вычислял коэффициенты для целлюлозных волокон из древесины американских пород с учетом породы дерева и места произрастания. Так, волокна, полученные из древесины хвойных пород, имеют коэффициент

0,9, а из сосны южной — 1,55. Для целлюлозы, полученной из древесины хвойных пород, растущих на севере США, коэффициент равен 0,7, а из пород, растущих на юге — 1,5.

Цель настоящих исследований — разработать методику определения переводных коэффициентов для лиственных и хвойных целлюлоз. Для производства полуфабрикатов в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве сырья можно использовать почти все древесные породы, произрастающие в СССР. На Дальнем Востоке и в Сибири основные породы — сосна, ель, пихта, кедр, лиственница. Их используют на Усть-Илимском, Енисейском и в других лесопромышленных комплексах. В настоящее время увеличилось потребление древесины лиственных пород. Из нее вырабатывают целлюлозу, полуцеллюлозу для различных видов бумаги и картона, а также целлюлозу для химической переработки.

Условия произрастания хвойных и лиственных пород Сибири, Дальнего Востока отличаются от условий произрастания тех же пород Европейской части СССР, что сказывается на размерах анатомических элементов, а следовательно, и на переводных коэффициентах. Для каждого вида древесины в зависимости от географического происхождения необходимо применять различные коэффициенты, если имеется возможность идентифицировать волокна по морфологическим признакам. В связи с этим Н. П. Луговой была разработана методика, которая дает возможность осуществить на целлюлозно-бумажных предприятиях технический контроль за числовыми значениями переводных коэффициентов различных партий волокнистых полуфабрикатов.

В отечественной литературе мы не встретили публикаций с описанием методик определения переводных коэффициентов; анализ зарубежной литературы свидетельствует о том, что в настоящее время нет единой методики и единого эталона.

Учитывая важное значение переводных коэффициентов при определении состава бумаги по волокну, мы провели работу по усовершенствованию методики, взяв за основу ГОСТ 7500—75, методы скандинавских стран и стандарт ТАРР1-401-03-74 [2, 3]. В качестве эталона была использована хлопковая целлюлоза, размолотая до 35 °ШР. Коэффициент такой целлюлозы равен единице, что упрощает подсчеты по формуле. При вычислении переводного коэффициента для лиственной целлюлозы в качестве эталона можно брать хвойную с известным коэффициентом, и наоборот.

Для определения переводных коэффициентов приготавливали водную суспензию из равных количеств образцов исследуемой и эталонной целлюлозы, предварительно прокипяченных в воде и распущенных в лабораторной мешалке типа РТ-1. Затем суспензию наносили на подогретое предметное стекло и помещали на нагревательный прибор до полного испарения воды. После высухания наносили краситель Херцберга (раствор хлор-цинк-йода, приготовленный по ГОСТу 7500—75). Подсчет волокон эталона и исследуемого образца проводили в соответствии с ГОСТом 7500—75 (пункт 5).

Переводные коэффициенты рассчитывали по формуле, приведенной в методах скандинавских стран,

$$K_x(i) = K_y \frac{W_x \sum_{j=1}^i y_j}{W_y \sum_{j=1}^i x_j},$$

где  $K_x$  — переводной коэффициент для исследуемой целлюлозы;

$K_y$  — переводной коэффициент для эталонной целлюлозы;

$W_x$  — масса исследуемой целлюлозы в смеси, г;

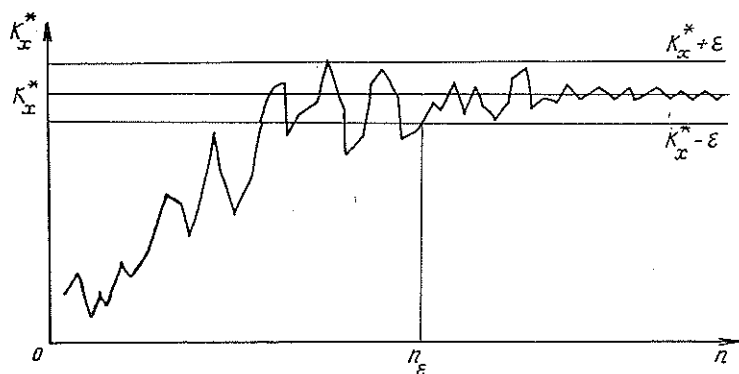
$W_y$  — масса эталонной целлюлозы в смеси, г;

$x_j$  — число волокон исследуемой целлюлозы в  $j$ -том измерении;

$y_j$  — число волокон эталонной целлюлозы в  $j$ -том измерении.

Для необходимого числа измерений применяли схему удлиняющихся серий. Сущность ее состоит в том, что при определении  $K_x$  каждая

группа смеси волокон содержит случайное соотношение исследуемого и эталонного волокон. Для получения достоверного значения  $K_x$  необходимо проводить серию наблюдений  $n$ . Абсолютно точное значение найдено при  $n = \infty$ . Меньшее число измерений всегда дает ошибочную оценку. При однократном вычислении  $K_x$  по всей серии измерений мы не можем оценить возможную погрешность полученного значения. В этом случае применяют удлиняющуюся серию,  $K_x$  рассчитывают для ряда возрастающих значений  $n$ . Установившиеся значения  $K_x$  считают истинными. Тогда, построив около  $K_x$  доверительную границу  $\pm \epsilon$ , равную требуемой точности, по моменту вхождения ломаной в заданный диапазон определяли необходимое число измерений  $n$ . Для оценки  $n$  разработаны алгоритм и программа. С помощью программы можно проанализировать устойчивость искомого показателя и выбрать  $n$  (пояснение на рисунке).



Выбор числа измерений  $n$  при заданной точности  $\epsilon$ .

Данная методика подсчета переводных коэффициентов дает точность измерения  $\pm 5\%$ . По предлагаемой нами методике рассчитаны коэффициенты для промышленных беленых целлюлоз, полученные данные представлены в таблице.

Комбинат	Порода	Целлюлоза	Переводной коэффициент
Красноярский	Ель	Сульфитная хвойная	0,82
Сясьский	»	»	1,05
Байкальский	Сосна	Сульфатная хвойная	0,76
Соломбальский	»	»	0,97
Херсонский	Осина	» осиновая	0,63

Из данных таблицы видно, что значения переводных коэффициентов для целлюлоз из древесины ели варьируют от 0,82 до 1,05, а по ГОСТу 7500—75 усредненный показатель равен 0,9. Целлюлоза, полученная из ели сибирской, произрастающей в лесосырьевой базе Красноярского ЦБК (Восточная Сибирь), имеет переводной коэффициент ниже, чем целлюлоза из ели европейской, произрастающей в лесосырьевой базе Сясьского ЦБК (Ленинградская обл.). Переводные коэффициенты волокон целлюлозы, полученной из сосны сибирской и европейской, изменяются от 0,76 до 0,97.

Предварительные исследования показали, что переводные коэффициенты для промышленных целлюлоз меняются в зависимости от гео-

графического происхождения древесных пород и технологических режимов получения целлюлозы. Эти данные согласуются с данными Дж. Граффа. Переводной коэффициент для осины соответствует показателю ГОСТа 7500—75.

На основании анализа литературных данных и проведенных исследований можно заключить, что переводные коэффициенты, приведенные в ГОСТе 7500—75, являются усредненными; ими можно пользоваться только при анализе неизвестных образцов целлюлозы и бумаги. Нами предложена усовершенствованная методика определения переводных коэффициентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. ГОСТ 7500—75. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну.— Переизд. Февр., 1981. [2]. Методы SCAN-G—4—72. Анализ волокон. [3]. TAPPI—401—03—74. Анализ состава бумаги и картона по волокну. [4]. Gaff J. Pulp and paper microscopy.— II. Edition. The Institute of Paper Chemistry. Appleton, Wisc., 1942, p. 40—120.

Поступила 16 апреля 1984 г.

УДК 674.817-41

## ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ПОЛУСУХОГО ФОРМОВАНИЯ

Т. П. ШКИРАНДО, Т. В. СУХАЯ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт

Изменения древесины на стадии горячего прессования, определяющие процесс образования древесноволокнистых плит (ДВП), имеют многоплановый характер и включают, по крайней мере, три типа превращений древесинного вещества — физические, морфологические и химические [7, 8]. Получаемый плитный материал по виду и свойствам столь существенно отличается от исходной древесины, что химические превращения приобретают особую значимость и вызывают повышенный интерес.

Ряд ученых [7] изучали прессование плит применительно к условиям полусухого способа, обладающего рядом преимуществ перед мокрым и сухим. Однако сведений о динамике химических превращений компонентов древесины в этом процессе в литературе мы не нашли.

В качестве исходного сырья использовали древесину осины (*Populus tremula* L.), как наиболее активную при этом способе получения ДВП [3]. Эксперимент состоял в следующем. Древесное волокно, полученное на дефибраторе МД-13 со степенью измельчения 400 ед. ВНИИдрова, высушивали до абсолютной влажности 28—29 % и формировали в ковер методом «падающего снега». Плиты прессовали при температуре 190 °С в лабораторном прессе. Для исследований в процессе прессования отбирали образцы: № 2 — в конце стадии отжима (через 1 мин с начала цикла), № 3 — на середине стадии сушки (через 3 мин), № 4 — в конце стадии сушки (через 5 мин), № 5 — в середине стадии закалки (через 6 мин) и № 6 — после прохождения теплового цикла прессования (через 7 мин). За образец № 1 брали исходное пропаренное древесное волокно. Анализ полученных образцов проводили после кондиционирования с доведением влажности до 6—7 % и сепарирования.

В табл. 1 представлены данные по изменению химического состава ДВП в процессе горячего прессования. Анализы проведены по методикам [6]. Как видно из табл. 1, в процессе горячего прессования ДВП содержание веществ, определяемых как лигнин Класона, изменяется неоднозначно. Его количество уменьшается в стадии отжима, затем не изменяется в стадии сушки, а по ее окончании резко возрастает. Вероятнее всего, это обусловлено образованием псевдолигнина в результате поли-