

УДК 547.458.81

А. А. ЛЕОНОВИЧ, Л. О. ИОФФЕ



Леонович Адольф Ануфриевич родился в 1937 г., окончил в 1960 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии древесины С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 250 печатных трудов в области химии древесины, модифицирования древесинного вещества фосфорсодержащими соединениями, технологии древесноплитных материалов пониженной горючести, реакционной способности полисахаридов, физических состояний высокомолекулярных компонентов древесины.



Иоффе Лазарь Ошерович окончил в 1957 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, кандидат технических наук, зав. отделом новых методов делигнификации Всероссийского научно-исследовательского института бумаги, создатель непрерывно действующей пульсационной варочной установки, не имеющей зарубежных аналогов. Имеет около 200 печатных трудов и авторских свидетельств в области производства сульфитной целлюлозы, регенерации химикатов, создания экологически чистого производства кислородно-щелочной целлюлозы.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЕЕ ИНКЛЮДИРОВАНИИ

Термомеханическим анализом установлено, что при неполном инклюдировании сульфатной лиственной целлюлозы температура стеклования возрастает примерно на 15 °С вследствие возникновения новой прерывистой системы водородных связей и пространственной структуры в аморфной части целлюлозы.

It has been stated by thermomechanical analysis that during incomplete including of sulphate hardwood cellulose the vitrification temperature increases by approximately 15% due to appearance of a new interrupted system of hydrogen ties and spatial structure in amorphous part of the cellulose.

Физическое (релаксационное) состояние целлюлозы имеет большое значение в процессе ее переработки, включающей нагревание и механические воздействия при получении бумаги, картона, плитных материалов и др. [1, 5]. Основной температурный переход определяют как температуру стеклования T_c . Для появления сегментальной подвижности при нагревании требуется преодоление энергии межмолекулярного взаимодействия и наличие свободного объема в расположении молекул аморфных участков целлюлозы, на который может влиять состояние ка-

пиллярно-пористой структуры. Последняя в технической целлюлозе существенно зависит от режима сушки, особенно чувствительны к ней многочисленные тончайшие капилляры и микропоры [3]. Одним из методов сохранения пористой структуры клеточной стенки волокон целлюлозы при сушке является ее инклюдирование смесью органических растворителей понижающей полярности.

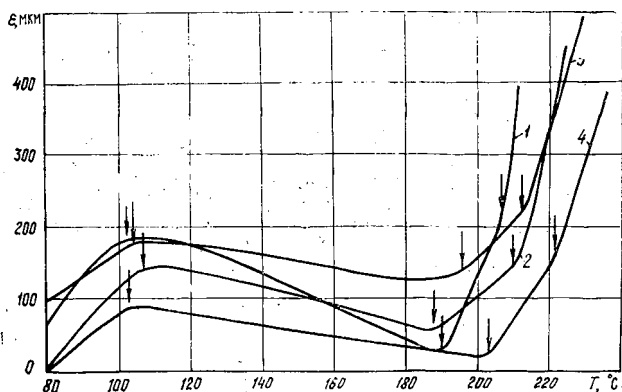
Если взаимосвязь между свободным объемом и пористостью существует, то можно ожидать снижения T_g инклюдированной целлюлозы. Вместе с тем, инклюдирование, по-видимому, влияет на межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе. В общем случае изменение T_g может оказаться неоднозначным. В литературе подобного подхода к этому вопросу не обнаружено, что и обусловило проведение данного исследования.

Для эксперимента использовали влажную (не подвергнутую сушке) небеленую сульфатную листовенную целлюлозу, полученную на Светогорском ЦБК в аппарате Камюр и дополнительно отсортированную от сучков и костры. Это позволяет одновременно проследить за влиянием инклюдирования на температурный переход T_g гемицеллюлоз, имеющих в такой целлюлозе. Целлюлоза содержала 2,60 % лигнина, 22,70 % пентозанов и 0,98 % веществ, экстрагируемых диэтиловым эфиром, имела вязкость 65 мПа · с в 1 %-м медноаммиачном растворе.

Одну часть исходной целлюлозы сушили на воздухе при комнатной температуре (образец 1), три других сушили так же, но после инклюдирования 100 %-м ацетоном (образец 2), 96 %-м этанолом (образец 3) и 96 %-м этанолом, а затем ацетоном (образец 4). Диэлектрическая проницаемость среды ϵ для воды, этанола и ацетона равна соответственно 78,3; 26,4 и 20,7 мкм. Целлюлозу сухостью 23 % заливали соответствующим органическим растворителем и отжимали. Эту операцию повторяли 3 раза. Содержание сухих веществ в образцах 1, 2, 3 и 4 перед анализом составляло 6,5; 6,3; 6,5 и 6,4 %.

Термомеханический анализ предварительно запрессованных без нагревания образцов проводили на динамометрических весах Каргина со скоростью нагревания 1 град/мин при постоянной нагрузке 10 кПа в интервале температур T от 20 до 240 °С [4]. Образцы измельчали вручную и использовали фракцию после отделения мелкого волокна.

На рисунке приведены ТМ-кривые исследованных образцов целлюлозы. Для всех образцов обнаружены три температурных перехода.



ТМ-кривые образцов (см. таблицу) инклюдированной целлюлозы (ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; T — температура)

Первый переход $T_{п1}$ регистрируется при температуре 100 °С и может быть связан с изменением конформации пиранозного цикла при испарении остатков воды и органического растворителя [2]. Последнее обуславливает на ТМ-кривых реализацию остаточных напряжений и частичное восстановление высоты образцов. По достижении второго перехода $T_{п2}$ ход кривых обнаруживает медленное размягчение образца и рост деформации сжатия. Это можно отнести к структурным изменениям гемицеллюлозных полисахаридов вследствие небольшой величины этого эффекта (мала доля гемицеллюлоз) и медленного его развития (сдерживающее влияние целлюлозы).

При достижении третьего перехода $T_{п3}$ наблюдается основной участок сжатия (деформации), который относится к структурным изменениям в целлюлозе и интерпретируется как T_c . Значения экспериментально найденных температурных переходов (°С) в исследованных образцах исходной и инклюдированной целлюлозы сведены в таблицу.

Но- мер образ- ца	$T_{п1}$	$T_{п2}$	$T_{п3}$
1	103 ± 3	189 ± 2	206 ± 2
2	106 ± 4	188 ± 2	210 ± 1
3	103 ± 3	195 ± 2	212 ± 2
4	102 ± 2	202 ± 2	220 ± 1

Оказалось, что $T_{п1}$ (в пределах точности анализа) не обнаруживает зависимости от предыстории обработки образца. Основной температурный переход $T_{п3} = T_c$ для целлюлозы после неполного инклюдирования не только не снижается, а, наоборот, возрастает. При использовании ацетона за счет его более низкой полярности он не может достаточно полно заместить воду в целлюлозе. Этанол полнее вытесняет воду из целлюлозы, но его эффективность в сохранении пористости как более полярного вещества ниже, чем ацетона. В варианте последовательного вытеснения воды этанолом и ацетоном (что обеспечивает сохранение пористости в большей степени) регистрируется максимальное из найденных значений T_c . Аналогичная тенденция наблюдается и для гемицеллюлозных полисахаридов, когда более эффективное инклюдирование приводит к значительному повышению $T_{п2}$.

Размягчение целлюлозы при достижении T_c является кооперативным процессом. В условиях термомеханического анализа присутствие остатков воды, органических растворителей и гемицеллюлоз оказывает влияние на значения температурных переходов. Однако массовая доля гемицеллюлоз для изучаемых образцов одинакова, что позволяет рассматривать рост T_c в ряду образцов 1—4 как следствие инклюдирования. Для объяснения этого можно исходить из допущения, что испарение остатков воды и органических растворителей в процессе сушки образцов на воздухе и в условиях снятия ТМ-кривых способствует развитию межмолекулярного взаимодействия в аморфной части целлюлозы мо-заично и в большей степени, чем при испарении чистой воды.

Можно предположить, что при сушке неравномерно окруженные водой и органическими растворителями фрагменты макромолекул полисахаридов притягиваются друг к другу на локальных участках со стороны удаляемой воды с большей энергией, чем с противоположной стороны, где звенья макромолекул соприкасаются с органическим растворителем (из-за меньшей его полярности), и с большей энергией, чем в случае равномерного распределения воды в отсутствие этанола и ацетона. В целом это приводит к возникновению новой прерывистой си-

стемы водородных связей и пространственной структуры в аморфной части целлюлозы. Для создания в ней при термомеханическом анализе условий сегментальной подвижности требуется повышенная энергия теплового движения. Это и проявляется в росте значений T_c с увеличением полноты инклюдирования целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аким Э. Л. Обработка бумаги (Основы химии и технология обработки и переработки бумаги и картона).— М.: Лесн. пром-сть, 1979.— 232 с. [2]. Зеленов Ю. В., Глазков В. И. Релаксационные процессы в целлюлозе и ее производных // Высокомолекулярные соединения.— 1972.— Т. 14 А, № 1.— С. 16—21. [3]. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л.: Наука, 1976.— 367 с. [4]. Леонович А. А. Изучение свойств древесных волокон при нагревании // Лесн. журн.— 1972.— № 5.— С. 143—147.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащищенных древесных плит.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978.— 176 с.

Поступила 21 июля 1994 г.

УДК 630*864

П. П. ТИРАНОВ

Тиранов Петр Прокопьевич родился в 1942 г., окончил в 1965 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ химии и химической технологии древесины Архангельского государственного технического университета. Имеет 54 печатных труда в области химии и технологии древесины, целлюлозы и бумаги.

УЛУЧШЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПАСТЫ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

Показана возможность и практическая целесообразность использования технических лигносульфонатов (ЛСТ) в качестве разжижителя пасты сульфатного лигнина и получения из нее высококонцентрированной текучей суспензии, имеющей низкие показатели предельного динамического напряжения сдвига и пластической вязкости.

A possibility and practical advantage of using technical lignosulphonates as a sulphate lignin paste thinner and preparing from it a fluid suspension having low indicators of ultimate dynamic shearing stress and plastic viscosity has been revealed.

Непрерывная технология производства сульфатного лигнина серно-кислотным способом, осуществленная на Соломбальском ЦБК [1, 5], предусматривает выпуск готового продукта в виде пасты и порошка. Конечной стадией получения пасты является промывка лигнина и отжим его от избытка воды, осуществляемые на ленточном вакуум-фильтре. При работе в оптимальных условиях фильтр может обеспечивать отжим лигнина до влажности 50...60%. Такой лигнин представляет собой практически нетекущий, липкий, пастообразный продукт, который неудобен как для транспортировки и использования потребителем, так и для последующей сушки до порошкообразного состояния. На практике при получении порошка используют следующий прием.