

УДК 676.166.:541.12

СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ. 3. РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН ИЗ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ*

© И.А. Вишкова, Р.З. Пен **, Н.В. Каретникова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: robertpen@mail.ru

Размерные характеристики волокон пероксидной целлюлозы (получены делигнификацией реакционной смесью « $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{AsOH} - \text{AsOOH}$ – катализатор») и сульфатной целлюлозы из стеблей пшеничной соломы изучены с использованием анализатора L&W Fiber Tester (в скобках свойства сульфатной целлюлозы): число волокон в 1 г $20,0 \times 10^3$ ($20,1 \times 10^3$) шт.; длина среднемассовая 1,34 (1,22) мм; длина среднечисленная 0,577 (0,509) мм; ширина среднемассовая 19,3 (17,8) мкм; ширина среднечисленная 17,8 (16,8) мкм; толщина стенки 1,65 (1,65) мкм; грубость 0,158 (0,109) мг/м; форм-фактор 90,7 (86,3)%.

Ключевые слова: солома пшеницы, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, размеры целлюлозных волокон.

Введение

Как известно, размеры и форма целлюлозных волокон оказывают существенное влияние как на свойства волокнистой суспензии (флокуляцию, реологические свойства и др.), так и на качество бумаги (прочность, гладкость, воздухопроницаемость и др.) и должны учитываться при составлении композиции бумажной массы и организации всего технологического процесса на бумфабрике. Основные размерные характеристики древесных волокон изучены довольно подробно, в том числе с использованием самых современных измерительных средств [2]. Аналогичная информация о целлюлозных волокнах из однолетних растений очень скупо представлена в небольшом числе публикаций или вообще отсутствует.

Экспериментальная часть

Материалом для исследования служили образцы целлюлозы, изготовленные в лабораторных условиях перуксуснокислой и сульфатной варкой соломы и древесины.

Высушенную на воздухе солому пшеницы *Triticum sp.*, заготовленную по окончании вегетационного периода (2010–2011 г., Емельяновский р-н, Красноярский край), и щепу из ствольной части зрелой древесины ели *Picea obovata sp.* из того же района измельчали в лабораторной дисковой мельнице и фракционировали с помощью набора сит. Для экспериментов использовали фракции, оставшиеся на ситах с круглыми

отверстиями диаметром 7 мм.

Перуксуснокислую варку соломы и древесины выполнили со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 65 : 12 : 23 (по массе) при жидкостном модуле 6 в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе $0,0015 \text{ г-моль/дм}^3$) по изотермическому режиму при температуре 80 °С и продолжительности 4,5 ч.

Вишкова Ирина Анатольевна – аспирант кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: Sergeih_VSV@mail.ru

Пен Роберт Зусьевич – профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, доктор технических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: robertpen@yandex.ru

Каретникова Наталья Викторовна – доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, кандидат химических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

* Предыдущее сообщение см. [1]

** Автор, с которым следует вести переписку.

Режим сульфатных варок: концентрация активной щелочи – 40,2 г/дм³ (ед. Na₂O); степень сульфидности – 23,4%; жидкостный модуль – 4,8; температура варки – 170 °С; продолжительность подъема температуры – 1,5 ч, продолжительность варки при конечной температуре – 1 ч.

Твердые остатки промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Массовая доля сернокислотного лигнина во всех полученных образцах целлюлозы 3,0–3,5 %, непровара – 0,0–1,5%.

Для измерения целлюлозных волокон использовали автоматический анализатор L&W Fiber Tester [3]. В этом приборе разбавленная до точно определенной концентрации суспензия волокон помещается в узкое пространство между двумя стеклянными пластинами. Оптическая система сканирует двумерные изображения волокон, по ним для каждого волокна определяется периметр (длина контура) P , площадь H и длина одномерной проекции (называемая иногда персистентной длиной) L^* изображения, а также число волокон N в 1 г сухого материала. Длина L и средняя ширина W волокна вычисляются решением системы аппроксимирующих уравнений: $H = L \cdot W$; $P = 2L + 2W$. Программа обработки строит кривые распределения волокон по длине, по ширине и вычисляет ряд дополнительных характеристик, в том числе форм-фактор (shape) $S = L^*/L$ и «грубость» (coarseness) C – массу волокна, отнесенную к единице его длины. При этом за волокна принимаются частицы, у которых $L > 0,2$ мм и $L/W > 6$.

Для вычисления средней длины все волокна делятся на n классов. Каждый класс содержит число N_i волокон определенной длины L_i ($i = 1, 2, \dots, n$). В практике анализов чаще всего вычисляют два вида средних значений: среднечисленное $L_a = \sum n_i L_i / \sum n_i$ (при микроскопическом анализе) и среднемассовое $L_m = \sum n_i L_i^2 / \sum n_i L_i$ (при ситовом анализе). Степень неоднородности волокон по длине можно характеризовать показателем полидисперсности (по аналогии с характеристикой полидисперсных полимеров [4]) $g = L_m / L_a$. Если все волокна примерно одинаковой длины, то $L_a \approx L_m$ и $g \approx 1$. В иных случаях $L_a < L_m$ и $g > 1$. Аналогичным способом вычисляется средняя ширина волокон.

Все анализы повторялись дважды. В каждом анализе измерялось до 3600 волокон. Относительная погрешность в определении средних значений длины, ширины и форм-фактора не превышала 0,5%, в определении грубости – 2%.

Результаты измерений и вычислений приведены в таблице.

Для оценки статистической значимости влияния переменных факторов на измеряемые свойства выполнили многофакторный дисперсионный анализ (два вида сырья, два способа варки, два наблюдения в группе; пакет прикладных программ Statgraphics Plus, метод ANOVA, непараметрический критерий Краскела–Уоллиса, критический уровень значимости 0,05) [5].

Обсуждение результатов

Число волокон в 1 г зависит от целого ряда их свойств – длины, ширины, толщины стенок, степени механического разрушения. Этот показатель напрямую не связывают с технологическими свойствами целлюлозы, он используется для вычисления некоторых других характеристик. Число пшеничных волокон в 1 г значительно больше, чем еловых, и не зависит от способа варки (рис. 1А).

Результаты измерений и вычислений свойств волокон

Свойства волокон	Вид сырья			
	пшеничная солома		еловая древесина	
	способ варки			
	пероксидный	сульфатный	пероксидный	сульфатный
Число волокон в 1 г	$20,0 \times 10^3$	$20,1 \times 10^3$	$14,5 \times 10^3$	$10,2 \times 10^3$
Длина:				
– среднемассовая, мм	1,34	1,22	1,95	1,97
– среднечисленная, мм	0,577	0,509	0,707	0,851
– полидисперсность	2,32	2,40	2,76	2,31
Ширина:				
– среднемассовая, мкм	19,3	17,8	33,7	32,5
– среднечисленная, мкм	17,8	16,8	25,9	27,1
– полидисперсность	1,08	1,06	1,30	1,20
Форм-фактор, %	90,7	86,3	88,4	85,9
Грубость, мг/м	0,158	0,109	0,222	0,265

Длина волокон относится к числу основных параметров, характеризующих бумагообразующие свойства технической целлюлозы. Соломенные волокна короче еловых (рис. 1Б), по этому показателю они близки к либриформным волокнам лиственных пород древесины [6]. На рисунке 2 приведены дифференциальные кривые среднемассового распределения пшеничных волокон по длине. Можно отметить небольшое смещение этих кривых в сторону меньших значений длины волокон при сульфатной варке. Это нашло отражение и в величинах средней длины волокон (табл.), различия статистически значимы. Волокна неоднородны по длине, показатель полидисперсности $g = 2,32-2,40$ значительно больше единицы.

Ширина пшеничных волокон также значительно меньше, чем еловых (рис. 1В), но характеризуется высокой однородностью ($g = 1,06-1,08$). Дифференциальная кривая распределения для сульфатной целлюлозы немного смещена относительно кривой для пероксидной целлюлозы в сторону меньших значений ширины волокон (рис. 3), с этим согласуются и средние значения ширины (табл.); различия невелики, но статистически значимы. Вероятной причиной уменьшения размеров волокон сульфатной целлюлозы в сравнении с волокнами пероксидной целлюлозы является их набухание в щелочной среде и последующий синерезис при промывке и высушивании.

На рисунке 4 представлены связи между длиной и шириной волокон. В диапазонах длин, характерных для каждого вида волокон (0,2–2,0 мм для пшеничных и 1,2–3,0 мм для еловых), ширина остается практически постоянной, не зависящей от длины. У небольшой доли волокон с размерами вне этих диапазонов наблюдается связь, близкая к линейной, между их длиной и шириной.

Форм-фактор считается важной мерой качества целлюлозы. Он определяется как отношение проекционной длины волокна (которая близка расстоянию между концами волокна) к истинной длине волокна и выражается в процентах. Форм-фактор прямых волокон близок к 100%, сильно изогнутых – менее 50%. Известна корреляция этого показателя с прочностью бумаги, особенно с сопротивлением разрыву и с жесткостью [3]. Все полученные нами образцы целлюлозы имеют высокое значение форм-фактора (рис. 1Г). Способ варки оказал небольшое, но статистически значимое влияние на величину форм-фактора (табл.): 90,7 и 88,4% у пшеничной и еловой пероксидной целлюлозы против 86,3 и 85,9% соответственно – у сульфатной. Небольшие различия между волокнами из пшеничной соломы и древесины ели ниже критического уровня значимости и не позволяют говорить о существовании какой-либо закономерности. На рисунке 5 отражена зависимость величины форм-фактора от длины волокна. Очевидно и естественно (принимая во внимание почти неизменную ширину волокон разной длины, о чем упоминалось выше), что длинные волокна более изогнуты.

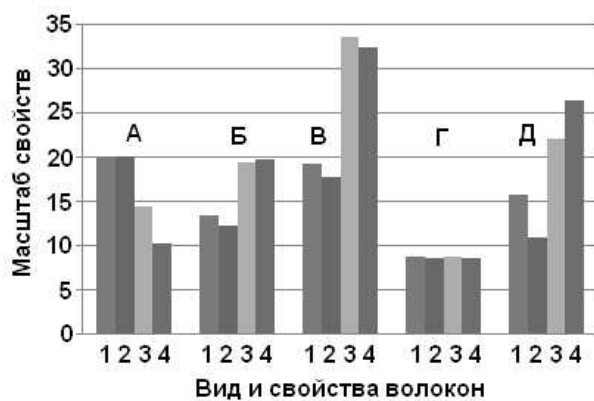


Рис. 1. Свойства целлюлозных волокон.
Вид: 1 – перуксусные пшеничные; 2 – сульфатные пшеничные; 3 – перуксусные еловые; 4 – сульфатные еловые. Свойства; А – число волокон в $1 \text{ г} \times 10^{-3}$; Б – длина волокон среднемассовая $\times 10$, мм; В – ширина волокон среднемассовая, мкм; Г – форм-фактор $\times 10^{-1}$, %; Д – грубость волокон $\times 10^{-1}$, мкг/м

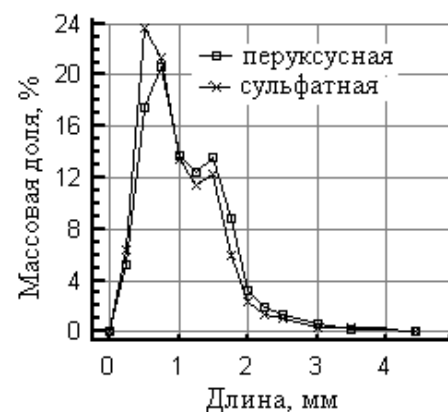


Рис. 2. Распределение пшеничных волокон по длине

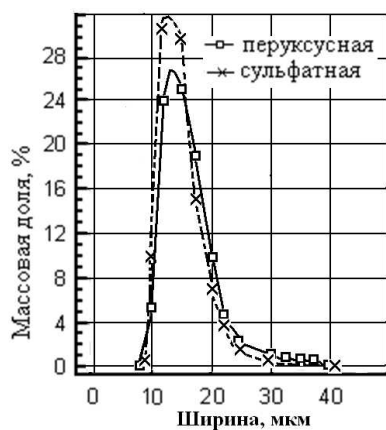


Рис. 3. Распределение пшеничных волокон по ширине

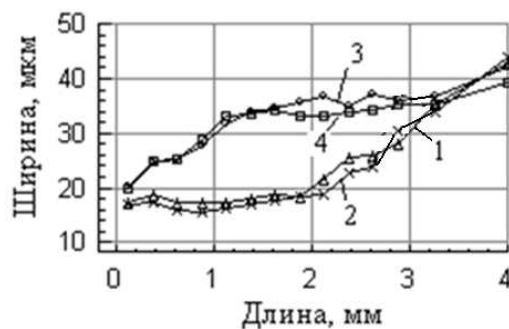


Рис. 4. Связь между длиной и шириной волокон: 1 – перекисные пшеничные; 2 – сульфатные пшеничные; 3 – перекисные еловые; 4 – сульфатные еловые

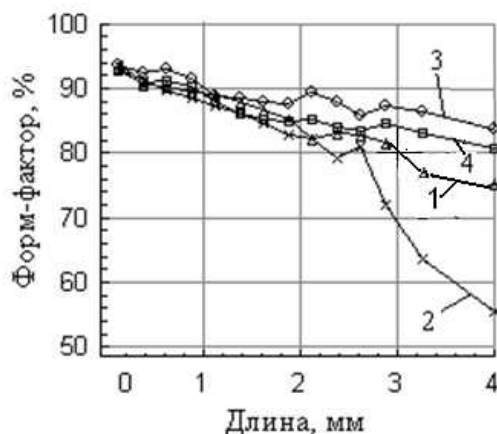


Рис. 5. Связь между длиной и форм-фактором волокон: 1 – перекисные пшеничные; 2 – сульфатные пшеничные; 3 – перекисные еловые; 4 – сульфатные еловые

Грубость волокон вычисляется на основании данных о длине волокон и их числе в 1 г, чем и обусловлен характер зависимости этого свойства от вида исходного сырья (рис. 1Д). Еловые волокна значительно грубее пшеничных. Однозначного влияния способа варки на грубость волокон не установлено. Известно [3], что при прочих равных условиях снижение грубости сопровождается увеличением прочности бумажного листа на разрыв и продавливание и уменьшением сопротивления раздиранию.

Толщина клеточных стенок непосредственно не измеряется, приблизительные оценки можно получить расчетным путем на основании результатов измерения ширины и грубости. Если предположить, следуя опубликованным рекомендациям [3], что волокна представляют собой трубки цилиндрической формы с внешним диаметром, равным ширине волокон, и принять плотность вещества клеточной стенки $1,52\text{--}1,55\text{ г/см}^3$ (как у древесины), то вычисления дают следующие значения толщины стенок: у волокон пшеничной целлюлозы – 1,65 мкм, еловой – 1,60 мкм, независимо от способа варки. Относительная погрешность оценок достигает 10%, поэтому нет оснований считать различие существенным (статистически значимым). Однако к этим результатам следует относиться критически, поскольку исходное предположение о форме волокон представляется недостаточно обоснованным.

Заключение

Целлюлозные волокна из стеблей пшеничной соломы значительно отличаются от волокон хвойной древесины основными размерными характеристиками – длиной и шириной, и близки по этим свойствам к либриформным волокнам древесины лиственных пород. Следовательно, при определении областей практического использования пшеничной целлюлозы в технологии бумаги и картона можно руководствоваться теми же принципами и рекомендациями, которые существуют в отношении лиственной целлюлозы.

Авторы благодарны заведующей кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства, доктору технических наук, профессору Ф.Х. Хакимовой и аспиранту К.А. Синяеву (ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет») за помощь в выполнении анализов на приборе L&W Fiber Tester.

Список литературы

1. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В., Антонова Г.Ф. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 2. Динамика превращения полисахаридов в процессе делигнификации пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 31–35.
2. Манахова Т.Н., Казаков Я.В. Изменение свойств волокон хвойной сульфатной небеленой целлюлозы в процессах производства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. V Всерос. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2012. С. 350–353.
3. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorientzen&Werrte, 2006. 120 p.
4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
5. Пен Р. Планирование эксперимента. Реализация в среде Statgraphics. Saarbrücken, 2011. 262 с.
6. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3-х т. Т. 3: Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы. 2-е изд., перераб. М., 1994. 592 с.

Поступило в редакцию 23 августа 2012 г.

После переработки 16 ноября 2012 г.

Vshivkova I.A., Pen R.Z.*, Karetnikova N.V. PEROXIDE PULPING PROPERTIES OF ANNUAL PLANTS. 3. DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF FIBERS OF WHEAT STRAW

Siberian State Technological University, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@mail.ru

Dimensional characteristics of peroxide cellulose fibers (received by means of delignification with reaction mixture «H₂O₂ – H₂O – AcOH – AcOOH – catalyst») and sulfate cellulose fibers from stems of wheat straw was studied by using L&W Fiber Tester (properties of sulfate cellulose fibers there are in the brackets): the number of fibers in the 1 g 20,0×10³ (20,1×10³); weight mean length 1,34 (1,22) mm; arithmetic mean length 0,577 (0,509) mm, weight mean width 19,3 (17,8) μm; arithmetic weight mean width 17,8 (16,8) μm; wall thickness 1,65 (1,65) μm; coarseness 0,158 (0,109) mg/m; shape factor 90,7 (86,3)%.

Keywords: wheat straw, peroxide delignification, pulp of wheat straw, dimension of cellulose fibers.

References

1. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Antonova G.F. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 2, pp. 31–35. (in Russ.).
2. Манахова Т.Н., Казаков Я.В. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. [New advances in chemistry and chemical engineering plant raw material: the V All-Russian Conference]. Barnaul, 2012, pp. 350–353. (in Russ.).
3. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorientzen&Werrte, 2006. 120 p.
4. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. *Khimiia drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Wood Chemistry and synthetic polymers]. St. Petersburg, 1999, 628 p. (in Russ.).
5. Pen R.Z. *Planirovanie eksperimenta. Realizatsiia v srede Statgraphics*. [Planning for the experiment. Implementation in the medium Statgraphics.]. Saarbrücken, 2011, 262 p. (in Russ.).
6. Nepenin N.N., Nepenin Iu.N. *Ochistka, sushka i otbelka tselliulozy. Prochie sposoby polucheniia tselliulozy. 2-e izd.* [Technology cellulose. In 3 vol. Vol. 3. Cleaning, drying and bleaching of pulp. Other methods of producing cellulose. 2nd ed., Rev.]. Moscow, 1994, 592 p. (in Russ.).

Received August 23, 2012

Revised November 16, 2012

* Corresponding author.

