

УДК 676.166.:541.12

СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ. 4. РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ И ПРОЧНОСТЬ ЛИСТА*

© Р.З. Пен^{1**}, Я.В. Казаков², Н.В. Каретникова¹, И.А. Вишкова¹

¹Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: robertpen@yandex.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Пероксидная целлюлоза (получена делигнификацией реакционной смесью «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOON–катализатор») и сульфатная целлюлоза из стеблей пшеничной соломы размолоты до 28–30° ШР. Определены морфологические характеристики волокон (длина, ширина, число изломов, угол излома, длина сегментов, грубость) и прочностные свойства бумажных отливок (разрывная длина, сопротивление продавливанию, жесткость при изгибе). Пероксидная целлюлоза менее разрушается при размолу и не уступает сульфатной целлюлозе по фундаментальным и технологическим свойствам.

Ключевые слова: солома пшеницы, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, целлюлозные волокна.

Введение

В дополнение к результатам определения размерных характеристик неразмолотых целлюлозных волокон, полученных пероксидной и сульфатной варкой пшеничной соломы и еловой древесины [1], изучено изменение этих характеристик в результате размолу тех же образцов целлюлозы. Поскольку размол является деструктивным процессом, исследование дополнено рядом других показателей, характеризующих влияние механического воздействия на волокна. К ним относятся, в частности, число локальных деформаций волокон – перегибов и изломов. Выполнено также сравнение прочностных свойств бумажных отливок из рассматриваемых видов волокнистых полуфабрикатов.

Экспериментальная часть

Материалом для исследования служили образцы целлюлозы с содержанием остаточного лигнина 3,0–3,5%, изготовленные в лабораторных условиях пероксиуксусноокислой (далее в тексте – пероксидной) и сульфатной варкой пшеничной соломы и еловой древесины. Характеристики растительного сырья и способы получения целлюлозы изложены в предыдущем сообщении [1].

Образцы целлюлозы размолоты в аппарате ЦРА до степени помола 28–30 °ШР.

Для определения размерных характеристик целлюлозных волокон использовали автоматический

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

Казаков Яков Владимирович – заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства, кандидат технических наук, доцент, тел.: (8182) 65-74-82, e-mail: j.kazakov@narfu.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

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

*Предыдущее сообщение см. [1].

**Автор, с которым следует вести переписку

анализатор L&W Fiber Tester [2]. Кроме обычных показателей (длина, ширина, форм-фактор, грубость волокон), в программу исследования включили измерение параметров локальных деформаций волокон (рис. 1). Программа обработки выполняет подсчет общего числа изломов, числа больших изломов, расчет среднего угла изломов и средней длины сегментов. При этом изломом считается отклонение сегмента в точке перегиба от продольной оси волокна более 20° , а большим изломом – отклонение более 60° .

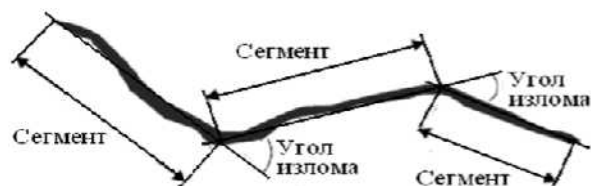


Рис. 1. Схема оценки характеристик излома волокон [2]

Отливки массой 75 г/м^2 изготовили на листоотливном аппарате Рапид-Кеген. Сопротивление бумажных отливок разрыву определили на разрывной машине ИТС-101-0,5 (длина образца 100 мм, ширина 15 мм), продавливанию – на приборе L&W Bursting Strength Tester Code 180, жесткость при изгибе – на приборе Messmer Buchel 116 – BD (активная длина образца 10 мм, угол изгиба 15°), «нулевую» разрывную длину – на приборе Pulmac Zero Span Tensile Tester, модель ZS1000-B3.

Факторный анализ структуры корреляций между переменными выполнили центроидным методом в программной среде Statgraphics Plus for Windows v.5 [3].

Обсуждение результатов

После размола произошли изменения размеров целлюлозных волокон (табл.): заметно уменьшились средние значения их длины, в меньшей степени сократилась ширина. Более чувствительными к размолу по этим характеристикам оказались древесные волокна. В то же время в массе из соломенной целлюлозы зафиксировано большее количество появившейся при размоле «мелочи» – волокон короче 0,2 мм (рис. 3, Е). Влияние способа варки менее заметно по величине, но более однозначно по характеру изменений отразилось на этих показателях: пероксидная целлюлоза оказалась устойчивее к деструктивным воздействиям, чем сульфатная.

Величина форм-фактора волокон у всех изученных образцов довольно высокая – $88,4\text{--}90,0\%$, на эту характеристику не оказали заметного влияния ни условия получения целлюлозы (рис. 3Д), ни ее размол (табл.).

По показателю грубости волокон, отнесенному Дж. Кларком к фундаментальным бумагообразующим свойствам [4], пероксидная целлюлоза превосходит сульфатную, соломенная значительно уступает древесной (рис. 2Г). В таком же порядке ранжируются два других фундаментальных свойства – длина волокон и плотность отливок (рис. 2А, В), а также сопротивление бумажного листа продавливанию (рис. 4К). Аналогично, но в обратной последовательности, ранжируется жесткость бумажных отливок при изгибе (рис. 4Е). На «нулевую» разрывную длину отливок вид растительного сырья и способ варки повлияли в меньшей степени, чем на другие фундаментальные свойства (рис. 2Б).

Свойства волокон после размола

| Свойства волокон | Вид сырья | | | |
|---|------------------|------------|------------------|------------|
| | пшеничная солома | | еловая древесина | |
| | способ варки | | | |
| | пероксидный | сульфатный | пероксидный | сульфатный |
| Изменения в сравнении с волокнами до размола: | | | | |
| длина, % | 68,9 | 69,6 | 62,9 | 57,2 |
| ширина, % | 93,8 | 88,2 | 85,8 | 80,3 |
| форм-фактор, % | 98,1 | 103,1 | 100,0 | 104,8 |
| Грубость, дГр | 52,9 | 38,7 | 103,3 | 73,7 |
| Число изломов на 1 мм | 0,50 | 0,63 | 0,28 | 0,36 |
| Число изломов на одно волокно | 0,42 | 0,50 | 0,26 | 0,32 |
| Число больших изломов на 1 мм | 0,15 | 0,19 | 0,07 | 0,08 |
| Число больших изломов на одно волокно | 0,13 | 0,15 | 0,07 | 0,08 |
| Средний угол излома, градусы | 53,1 | 51,8 | 51,1 | 48,1 |
| Средняя длина сегментов, мм | 0,80 | 0,70 | 1,10 | 1,04 |

Тонкие и гибкие соломенные волокна более подвержены изгибам и изломам, независимо от способа получения (рис. 3Ж, табл.).

Между большинством измеренных свойств существуют корреляционные связи (рис. 5). Факторный анализ структуры корреляционной матрицы [5, 6] выявил два латентных фактора. Первый из них ответствен за 78,2 % суммарной дисперсии изученных свойств, второй – за 14,5 %. Связь свойств образцов целлюлозы с латентными факторами представлена на рисунке 6.

Большинство точек сгруппировалось в виде двух кластеров вблизи координатной оси, соответствующей первому фактору. Между свойствами, которым соответствуют точки в пределах каждого из этих кластеров, существуют положительные корреляции. Связи между свойствами, которым соответствуют точки, принадлежащие разным кластерам, характеризуются отрицательными коэффициентами корреляции. Сопоставление графа корреляций (рис. 5) и факторных нагрузок свойств (рис. 6) с диаграммами на рисунках 2, 3 и 4 позволяет с высокой степенью вероятности отождествить первый латентный фактор с породным составом растительного сырья.

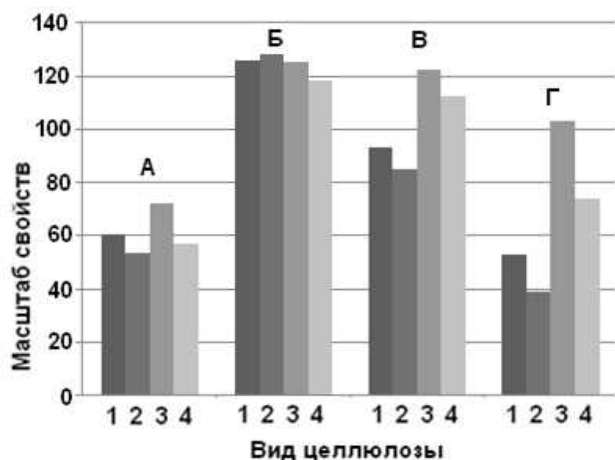


Рис. 2. Фундаментальные свойства (по Дж. Кларку [3]). Вид целлюлозы: 1 – пероксидная пшеничная; 2 – сульфатная пшеничная; 3 – пероксидная еловая; 4 – сульфатная еловая. Свойства: А – плотность отливок $\times 100$, г/см³; Б – разрывная длина отливок при нулевом расстоянии между зажимами динамометра $\times 10^{-2}$, м; В – среднемассовая длина волокон $\times 100$, мм; Г – грубость волокон, дГр

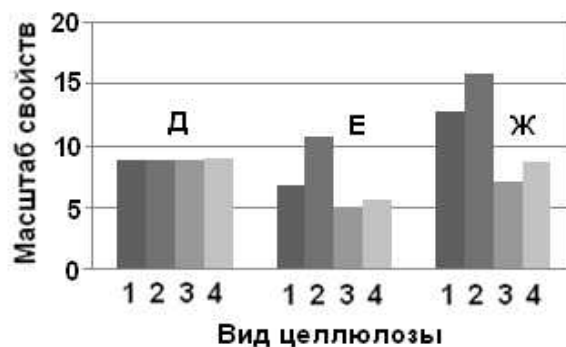
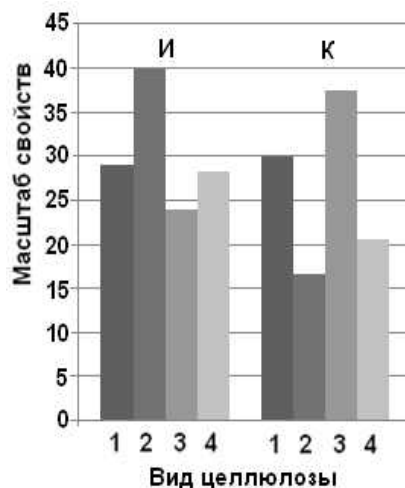


Рис. 3. Свойства волокон. Вид целлюлозы: 1 – пероксидная пшеничная; 2 – сульфатная пшеничная; 3 – пероксидная еловая; 4 – сульфатная еловая. Свойства: Д – форм-фактор $\times 10^{-1}$, %; Е – массовая доля мелких волокон, %; Ж – индекс излома

Рис. 4. Свойства отливок. Вид целлюлозы: 1 – пероксидная пшеничная; 2 – сульфатная пшеничная; 3 – пероксидная еловая; 4 – сульфатная еловая. Свойства: И – жесткость при изгибе, мН·см; К – сопротивление продавливанию $\times 10^{-1}$, кПа



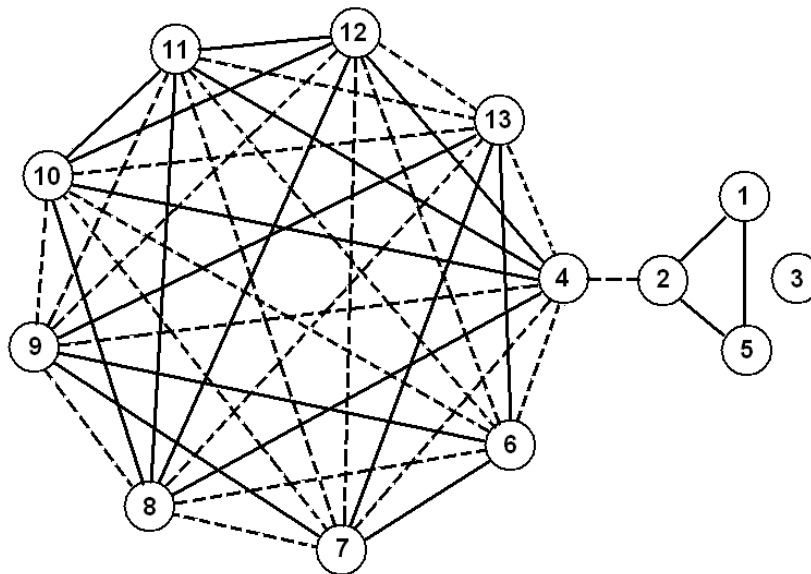


Рис. 5. Граф корреляционных связей. Показаны положительные (сплошные линии) и отрицательные (пунктирные линии) связи с коэффициентом корреляции $|R| \geq 0,80$. Свойства отливок: 1 – плотность; 2 – разрывная длина; 3 – прочность на разрыв при нулевом расстоянии между зажимами динамометра; 4 – жесткость при изгибе; 5 – сопротивление продавливанию. Свойства волокон: 6 – длина; 7 – ширина; 8 – массовая доля мелочи; 9 – грубость; 10 – число изломов на 1 мм; 11 – число больших изломов на 1 мм; 12 – индекс изломов; 13 – длина сегмента между точками излома

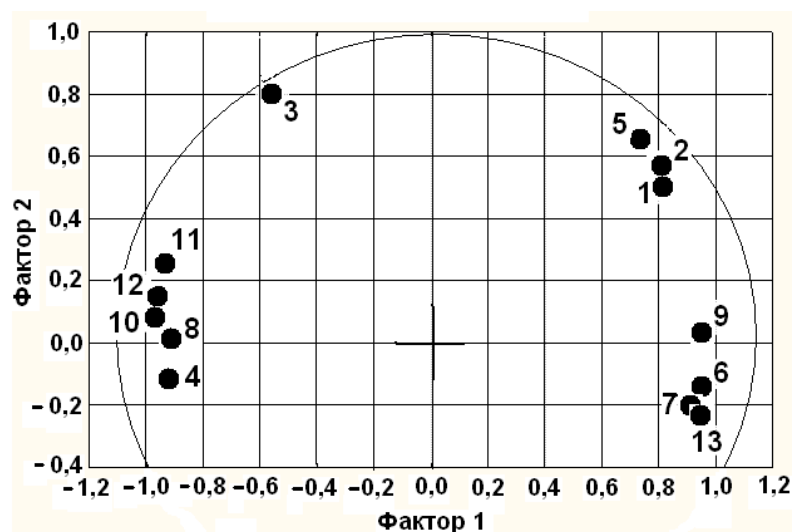


Рис. 6. Расположение нормированных свойств волокон и отливок в пространстве двух латентных факторов (обозначения те же, что на рисунке 5)

Второй латентный фактор может быть отождествлен со способом варки целлюлозы, что также не противоречит результатам наблюдений. Наибольшие факторные нагрузки несут точки 1, 2, 3 и 5 (рис. 6). Соответствующие им свойства бумажного листа – плотность, прочность на разрыв и продавливание – зависят как от вида растительного сырья, так и от способа варки. В дисперсию других изученных свойств варьирование второго латентного фактора вносит относительно небольшой вклад.

Заключение

Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы не уступает по фундаментальным (по Дж. Кларку) и технологическим свойствам сульфатной целлюлозе, полученной из того же растительного сырья.

Целлюлоза из пшеничной соломы имеет менее длинные, более тонкие и более извитые волокна с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью, но образует более плотный лист бумаги, который, вследствие этого, обладает большей прочностью на разрыв и продавливание и пониженной жесткостью при изгибе.

Пероксидный способ варки отличается «мягким» воздействием на целлюлозу в процессе делигнификации, что приводит к уменьшению степени деструкции волокон при размоле и наиболее полному использованию бумагообразующего потенциала полуфабриката.

Список литературы

1. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размерные характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 37–41.
2. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry. – AB Lorienten&Werrte, 2006. 120 p.
3. Дюк В.А. Обработка данных на ПК в примерах. СПб., 1997. 240 с.
4. Кларк Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её в бумагу, методы испытаний) / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М., 1983. 456 с.
5. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод. М., 1967. 144 с.
6. Айвазян С.А., Бухштабер В.М., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Классификация и снижение размерности. М., 1989. 607 с.

Поступило в редакцию 19 декабря 2012 г.

Pen R.Z.^{1*}, Kazakov Y.V.², Karetnikova N.V.¹, Vshivkova I.A.¹ PEROXIDE PULPING PROPERTIES OF ANNUAL PLANTS. 4. BEATING OF PULP AND STRENGTH OF PAPER

¹Siberian State Technological University, Mira st., 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@mail.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Severnaya Dvina Emb. 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Peroxide pulp (received by means delignification with reactive mixture «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH–catalyst») and sulfate pulp from stems of wheat straw are beaten to 28–30° SR. Morphological characteristics of fibers (length, width, number of breaks, a break angle, length of segments, coarseness, shape factor) and strength properties of paper castings (breaking length, flexural rigidity and other) was determinate. Peroxide pulp is less degrade during the beat process and doesn't concede to sulfate pulp along the fundamental and technological properties.

Keywords: wheat straw, peroxide delignification, pulp of wheat straw

References

1. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 2, pp. 37–41. (in Russ.).
2. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry. – AB Lorienten&Werrte, 2006. 120 p.
3. Diuk V.A. *Obrabotka dannykh na PK v primerakh*. [Processing data on the PC in Examples]. St. Petersburg, 1997, 240 p. (in Russ.).
4. Klark Dzh. *Tekhnologiia tselliulozy (Nauka o tselliuloznoi masse i bumage, podgotovka massy, pererabotka ee v bumagu, metody ispytanii)*. [Cellulose Technology (Science of pulp and paper, weight training, processing it in the paper, test methods)]. Moscow, 1983, 456 p. (in Russ.).
5. Louli D., Maksvell A. *Faktorny analiz kak statisticheskii metod*. [Factor analysis as a statistical method]. Moscow, 1967, 144 p. (in Russ.).
6. Aivazian S.A., Bukhshtaber V.M., Eniukov I.S., Meshalkin L.D. *Prikladnaia statistika: Klassifikatsiia i snizhenie razmernosti*. [Applied Statistics: Classification and reduction of dimension.]. Moscow, 1989, 607 p. (in Russ.).

Received December 19, 2012

* Corresponding author.

