

УДК 543.422 : 676.16.023.121

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕВЕРСИИ БЕЛИЗНЫ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

О. А. КУЧИНСКАЯ, С. С. ПУЗЫРЕВ, Ю. И. ДЬЯЧЕНКО,
Т. А. ТУМАНОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Известно [3], что древесная масса, применяемая в композиции бумаги для печати, вызывает пожелтение последней под воздействием света, тепла и влаги. Влиянию различных параметров на белизну и ее реверсию посвящено наше исследование [1].

В данной работе предпринята попытка глубже изучить старение образцов термомеханической массы (ТММ), отбеленной с применением пероксида водорода (ПВ) при различных его расходах (2...10 %), в присутствии силиката натрия (2...6 %, расходы даны к массе абс. сухого волокна) (табл. 1).

Таблица 1

Влияние расхода реагентов на белизну и реверсию белизны ТММ

Расход, %		Белизна, %		РС, %
ПВ	Na ₂ SiO ₃	после отбелки	после воздействия УФ-света	
2	6	58,2	54,9	3,5
4	6	62,3	49,6	14,2
6	6	69,7	54,5	12,4
10	6	67,2	60,4	5,0
2	2	56,0	53,5	2,9

Примечание. РС — показатель старения (показатель реверсии белизны).

Для отбелки использовали небеленую ТММ из древесины ели (исходная белизна — 50,8 %, степень помола — 64 °ШР, содержание лигнина — 30 %, целлюлозы по Кюршнеру — 52 %).

Режим отбелки отвечал применяемому на Сыктывкарском ЛПК: температура — 60 °С, рН отбелного раствора в начале процесса — 11, продолжительность отбелки — 60 мин.

Из небеленой и беленой ТММ (массой 2 г, диаметром 40 мм) прессовали отливки бумаги под давлением 4 МПа [5]. Использовали их для определения белизны (Б), а также для измерения спектров отражения, которые были получены на спектрофотометре «Spectord M 40» фирмы «Carl Zeiss Jena» с интегрирующей сферой.

При изучении реверсии белизны использовали воздействие УФ-лучей (применен осветитель КФ-4 со светофильтром УФС-6, диапазон длин волн 340...390 нм) в течение 15 ч.

С помощью полученных данных рассчитывали дифференциальные спектры, т. е. зависимости чисел относительного обесцвечивания DC_λ от длины волны λ [5].

Расчет произведен по формуле

$$DC_\lambda = 1 - \tau (K/S)^0 (K/S), \quad (1)$$

где K/S — отношение коэффициентов светопоглощения и светорассеяния до 0 и после τ воздействия отбели или облучения [5].

Значения $DC_\lambda < 0$ соответствуют возрастанию, а $DC_\lambda > 0$ — уменьшению числа хромофорных групп, поглощающих свет на данной длине волны λ . Значения $DC_\lambda = 0$ означают отсутствие изменения числа хромофоров, $DC_\lambda = 1$ — полное удаление хромофоров, $DC_\lambda = +1/2$ — удаление половины хромофоров, $DC_\lambda = -1$ — увеличение числа хромофоров в два раза [5].

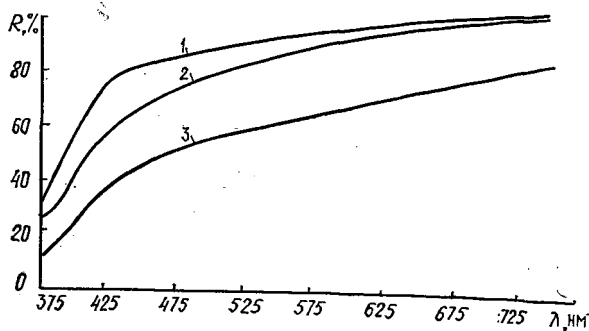
Расчет отношений K/S произведен по уравнению Гуревича — Кубелки-Мунка для бесконечно толстого образца [2]

$$K/S = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}. \quad (2)$$

Здесь R_∞ — коэффициент отражения света бесконечно толстым образцом.

На рис. 1 приведены типичные спектры образцов ТММ: беленой до и после облучения, а также небеленой.

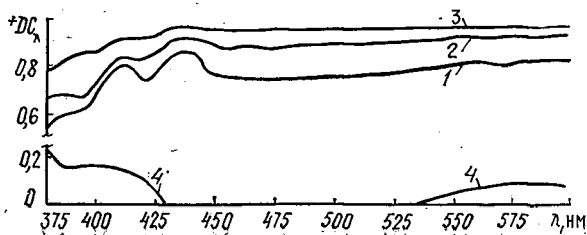
Рис. 1. Спектры отражения образцов ТММ: беленой до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения; небеленой (3). Расходы реагентов при отбелике: ПВ — 6; Na_2SiO_3 — 6 %



Как видно из кривых этого рисунка, отбелика значительно повышает коэффициент отражения R ТММ во всей представленной спектральной области. Воздействие УФ-излучения понижает коэффициент отражения беленой ТММ также во всей рассмотренной области, однако в диапазоне длин волн > 600 нм это понижение невелико. По этой причине, а также ввиду того, что уравнение (2) теряет справедливость при очень низких и высоких коэффициентах отражения, мы ограничились при рассмотрении DC_λ областью спектра 380...600 нм.

На рис. 2 представлены кривые, отражающие влияние процесса отбелики и воздействия УФ-излучения на небеленую ТММ. УФ-облучение приводит к слабому возрастанию коэффициентов отражения ($DC_\lambda > 0$) в спектральных областях < 460 и > 560 нм; число хромофорных групп, поглощающих в области 460...560 нм, не изменяется.

Рис. 2. Влияние отбелики (1—3) и воздействия УФ-света (4) на устранение хромофоров из небеленой ТММ. Расход Na_2SiO_3 — 6 %, расходы ПВ: 1—2, 2—4, 3—6 %



В дифференциальных спектрах беленых образцов наблюдаются максимумы или плечи в областях 385...395, ~ 420 и ~ 440 нм, в остальной части спектров выраженных экстремумов не отмечено.

Общий вид кривых указывает, что в процессе отбелики происходит значительное удаление хромофоров различного типа. Несколько активнее удаляются группы, поглощающие свет при 420 и 440 нм, обычно такие группы относят к *o*- и *n*-хинонам. Относительные числа обесцвечивания возрастают с увеличением расхода ПВ от 2 до 6 %, но несколько снижаются при расходе ПВ 10 %.

Немонотонность зависимости значений DC_{λ} от расхода ПВ можно объяснить следующим образом. Известно, что ПВ разрушает хромофорные структуры и группы, вызывает деструкцию кетонов, двойных связей и ароматических звеньев. Однако воздействие ПВ на волокно ТММ может привести и к образованию новых хромофоров алифатической природы (карбонилы), *o*- и *n*-хинонов, а также фенольных комплексов Fe (III), особенно при повышении расхода ПВ, так как при этом увеличивается содержание фенольных групп OH.

Фенольные структуры лигнина легко образуют при действии ПВ феноксильные радикалы, из которых в дальнейшем образуются хромофоры типа *o*- и *n*-хинонов.

Влияние расхода силиката натрия на удаление хромофоров при отбелике незначительное. Лишь в области $\lambda \leq 400$ нм при расходе силиката 2 % отмечается небольшое снижение числа хромофоров по сравнению с расходом силиката 6 %.

Можно допустить, что такое соотношение реагентов препятствует образованию при отбелике пероксидов органической природы.

На рис. 3 и в табл. 1 приведены данные о влиянии УФ-облучения на беленую ТММ. Все приведенные на рис. 3 спектры характеризуются наличием двух максимумов: узкого и менее интенсивного в области 390...400 нм и широкого и более интенсивного в области 430...460 нм.

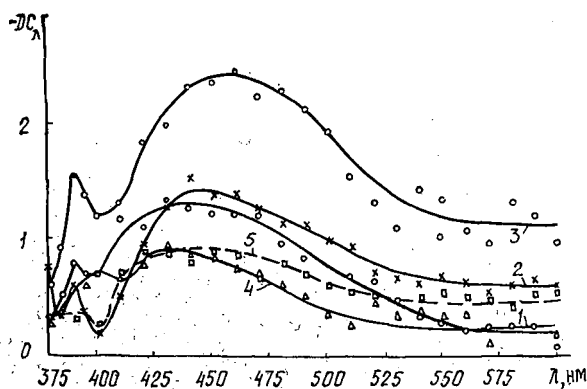


Рис. 3. Влияние состава отбелительного раствора на возрастание числа хромофоров в беленой ТММ при действии УФ-света. Кривые 1-4: расход Na_2SiO_3 — 6 %, расходы ПВ: 1-2, 2-4, 3-6, 4-10 %. Кривая 5: расход ПВ — 2 %, Na_2SiO_3 — 2 %

Согласно [4], в спектрах образцов ТММ можно выделить области длин волн, характерные для определенных хромофорных групп: 1) 380...420 нм (органические пероксиды, карбонилы алифатической природы, одноядерные *o*- и *n*-хиноны); 2) 450...480 нм (бизядерные *o*- и *n*-хиноны); 3) 550...580 нм (комплексы фенольных группировок лигнина с ионами переходных металлов, в основном железа (III)).

Реверсия белизны при старении ТММ зависит от условий отбелики [1, 4]. В работе [4] представлены данные о влиянии pH отбелительного раствора на дифференциальные спектры беленой ТММ после воздействия

УФ-излучения. Мы исследовали влияние на пожелтение ТММ таких факторов, как расходы ПВ и силиката натрия.

Влияние условий отбелики (состава раствора) по-разному проявляется в вышеуказанных областях спектра. Для первой области наблюдается слабо выраженная зависимость возрастания числа хромофоров от расхода ПВ: тенденция к увеличению их содержания с возрастанием концентрации ПВ в отбельных растворах (повышение расхода ПВ от 2 до 6 %) и к быстрому уменьшению их при дальнейшем увеличении содержания ПВ в растворах (при расходе 10 %).

Для второй области указанная зависимость сохраняется, но проявляется более четко.

Третья область по сравнению со второй характеризуется значительно меньшими значениями DC_λ и сближением спектральных кривых при сохранении порядка их расположения.

Влияние расхода силиката натрия на пожелтение ТММ выражено значительно меньше, чем влияние расхода ПВ, а его характер зависит также от рассматриваемой природы хромофоров, которая связана с определенной областью спектра. В первой и второй спектральных областях наименьшая реверсия белизны отмечена при расходе силиката 2 %, а в третьей — при расходе этого реагента 6 %.

Значения степени пожелтения РС, приведенные в табл. 1, характеризуют вторую область спектра и ее окрестности* и отражают вышеуказанные закономерности.

Полученные данные согласуются с результатами [1]: наименьшая реверсия белизны отмечается для сравнительно низких заданных расходов ПВ и силиката натрия (2 % каждого).

Из полученных результатов следует, что отбелика затрагивает очень широкий набор хромофорных групп, хотя несколько более активно обесцвечиваются хромофоры, отвечающие поглощению во второй спектральной области. В то же время за реверсию белизны главным образом ответственны хромофоры более узкой области спектра — первой и особенно второй из указанных областей. Образующиеся при этом хромофорные группы, согласно литературным данным, следует отнести в основном к мономерным и димерным *o*- и *p*-хинонам.

Для сопоставления относительного вклада в реверсию белизны рассмотренных спектральных областей нами проведены расчеты отношений $(K/S)_\lambda$ для длин волн, отвечающих границам этих областей (табл. 2).

Таблица 2

λ , нм	Значения $(K/S)_\lambda$ для образцов ТММ		
	небеленых	беленых	беленых после воздействия УФ света
380	3,2	0,7...1,6	1,1...2,0
420	1,2	0,06...0,18	0,18...0,32
450	0,36	0,02...0,09	0,08...0,16
480	0,25	0,01...0,06	0,04...0,10
550	0,14	0,006...0,030	0,01...0,04
580	0,11	0,003...0,020	0,008...0,020

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, значения $(K/S)_\lambda$ резко падают с ростом длины волны света. Поэтому для третьей области спектра даже большие отрицательные значения DC_λ отвечают неболь-

* Область пропускания светофильтра по половинному ослаблению света 417... 501 нм.

шим изменениям коэффициентов отражения, а сами коэффициенты отражения имеют высокие значения (рис. 1).

Спектральная область 380...400 нм соответствует УФ-лучам и поэтому не вносит вклада в пожелтение ТММ, а чувствительность человеческого глаза к лучам света длиной волны 400...420 нм сравнительно невысока. Поэтому основной вклад в пожелтение ТММ дают хромофоры, поглощающие свет во второй из указанных областей спектра и в ее окрестностях.

При проведении отбелики различных видов древесной массы и обработки с целью стабилизации белизны следует предусмотреть предотвращение образования или удаление хромофорных групп типа *o*- и *n*-хинонов (моно- и биядерных).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Влияние различных параметров на белизну и ее стабильность при отбелике гермомеханической массы пероксидом водорода / Т. А. Туманова, А. Я. Ривкин, С. С. Пузырев и др. // Бум. пром-сть.— 1990.— № 1.— С. 5—7. [2]. Курицкий А. Л., Кундзич Г. А. Оптические методы и приборы в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 199 с. [3]. Лебедева И. А., Кречетова С. П. Отбелика древесной массы.— М.: Лесн. пром-сть, 1973.— 159 с. [4]. Grätze J. S. Lichtinduzierte Vergillung von Zellstoffen— Ursachen und Verhütung // Papier.— 1985.— Bd, 39 N 10A.— S. 15—23. [5]. Polcin J., Rapson W. H. Spectrophotometric study of wood Chromophores in situ. I. The method of differential (K/S)_λ curves related to bleaching and color reversion // TAPPI.— 1969.— Vol. 52, N 10.— P. 1960—1965.

Поступила 11 июля 1989 г.

УДК 541.127: 547

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦБП

В. С. КРЫЛОВ, С. А. ПАЮСОВ, Л. Н. ШАРЫПОВА

Уральский лесотехнический институт

При изучении процессов ЦБП и гидролиза растительного сырья исследователи обычно анализируют кинетические закономерности реакций, полагая, что их механизм протекает по первому порядку [10]; обнаружив непостоянство константы скорости в дискретных экспериментальных точках изучаемой реакции, авторы делают выводы либо о многостадийности реакции и начинают разделять ее на отдельные стадии, либо относят механизм реакции ко второму порядку [2, 5].

Авторы отдельных работ для описания химико-кинетических процессов используют топокинетическое уравнение Ерофеева — Колмогорова, математически обрабатывая экспериментальные точки [9]. Не получая адекватности между экспериментальными значениями и расчетными, они ничего не могут сказать об исследуемой реакции ни до получения первой экспериментальной точки, ни после конечной точки эксперимента. Дело осложняется еще и тем, что многие реакции идут до равновесного состояния (например выход целлюлозы, гидролиз полисахаридов и др.) и не могут быть обработаны и предсказаны вышеперечисленными кинетическими уравнениями.

Однако при разработке новых и исследовании действующих химико-технологических процессов возникает задача определения количества максимально израсходованного сырья или максимально возможного выхода интересующего продукта. Степень израсходования сырья следует определять по степени превращения его основного ингредиента, который приводит к нужному продукту. При этом остаточное, неизрас-