

но определить, что предварительная обработка еловых опилок диметилсульфатом приводит к увеличению скорости окислительной деструкции углеводов примерно в 2,5 раза.

Меньшая устойчивость полисахаридов метилированной древесины к окислению обусловлена отсутствием в системе фенольных соединений (лигнина и продуктов его деструкции), выполняющих при окислении немодифицированной древесины роль ингибиторов окислительной деструкции целлюлозы. Снижение устойчивости полисахаридов к окислению — косвенное подтверждение незначительной роли реакций, приводящих к расщеплению простых эфирных связей, поскольку протекание таких реакций должно сопровождаться образованием фенольных соединений. Однако повышение реакционной способности метилированных углеводов, вероятно, отчасти связано и с повышением их доступности к действию окислителя. Тем не менее, представляем, что большее влияние на реакционную способность углеводов оказывают химические факторы, поскольку сравнительно невысокое, как уже отмечалось, снижение скорости потребления кислорода, а также довольно заметное количество образующегося в ходе процесса диоксида углерода (см. табл.) свидетельствуют о значительном развитии реакций окисления непосредственно в растворе.

Итак, рассмотренные данные показывают, что основные реакционные центры лигнина, обеспечивающие его деструкцию в ходе окислительного аммонолиза, — гидроксилсодержащие функциональные группы, суммарная скорость окисления которых примерно в пять раз выше, чем всех других функциональных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дейнеко И. П., Никольский С. Н., Зарубин М. Я. О количественном определении расхода кислорода при кислородной варке // Химия древесины. — 1983. — № 1. — С. 54—57. [2]. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. — Минск: Наука и техника, 1975. — 336 с. [3]. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. — Рига: Зинатне, 1987. — 230 с. [4]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др. — М.: Лесн. пром-сть, 1965. — 411 с. [5]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины. — М.: Лесн. пром-сть, 1975. — 632 с. [6]. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. B. 1. — Berlin, 1918. — 982 s.

Поступила 8 августа 1988 г.

УДК 676.481

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СУБСТРАТА С ВОДОЙ РЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

Б. П. ЕРЫХОВ, М. Г. КРЫМЕР, А. С. ГОЛОВҚОВ,  
А. В. МОРЕВ, М. А. ПИЛИЯ

Ленинградская лесотехническая академия

В народном хозяйстве широко применяют высокоскоростные системы автоматизированного поиска и обработки информации. Отображение и малотиражное размножение необходимой информации осуществляют на материале-носителе — специальной электрографической бумаге.

Электрографическая бумага — это целлюлозный композиционный материал, состоящий из целлюлозного субстрата и ряда функциональных слоев: наружного (наличие которого обуславливает специфические эксплуатационные свойства бумаги и область ее применения) и про-

межуточного электропроводного, обеспечивающего движения носителей зарядов [4]. Работоспособность бумаги, используемой в качестве носителя информации в электрографическом процессе того или иного типа, обеспечивается наличием соответствующего комплекса электрофизических показателей.

Общее требование для всех видов электрографической бумаги — наличие поверхностной электропроводности у бумаги-основы, на которую наносят наружный функциональный слой. Бумага-основа представляет собой целлюлозный субстрат с нанесенным на него электропроводным слоем. Специальная обработка целлюлозного субстрата с целью придания ему требуемой электропроводности вызвана тем, что его электропроводность недостаточна для использования в качестве бумаги-основы.

При умеренных требованиях к электропроводности бумаги-основы широко используют технологию, включающую обработку целлюлозного субстрата электропроводными составами, создающими электропроводность ионного типа.

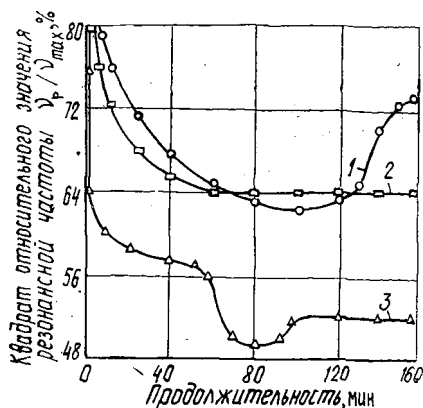
Наиболее распространенный в практике вариант технологии изготовления электропроводной бумаги-основы включает стадию нанесения на клеильном прессе бумагоделательной машины электропроводного покрытия, основным компонентом которого является полиэлектролит. Используемый при этом целлюлозный субстрат должен обладать рядом физико-механических свойств, обеспечивающих как безобрывное его прохождение через клеильный пресс, так и благоприятные условия для формирования электропроводных покрытий на его поверхности [3]. Поскольку на субстрат наносят водные растворы полиэлектролита, происходит изменение его физико-механических свойств, обусловленное взаимодействием его как с водой, так и с полиэлектролитом.

Изменение свойств целлюлозного субстрата при взаимодействии с водой фиксировали измерением резонансной частоты с помощью установки для резонансного метода определения модуля сдвига целлюлозно-бумажных и пленочных материалов (УРОМС) [1].

Объектами исследования были взяты следующие образцы целлюлозного субстрата, изготовленные на бумагоделательной машине ЦНИИБ: 1) массой  $75 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> при степени помола 40 °ШР, проклеенные канифольным клеем (1,5 % к массе волокна, степень проклейки 1,8 мм); 2) массой  $75 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> при степени помола 25 °ШР, непроклеенные; 3) массой  $16 \pm 0,5$  г/м<sup>2</sup> при степени помола 90 °ШР, непроклеенные.

Композиционный состав целлюлозных субстратов был выбран на основании практического опыта изготовления электропроводной бумаги-основы на бумажной фабрике им. Ю. Янониса с электропроводным покрытием из четвертичного аммониевого полиэлектролита и включал в себя беленые хвойные сульфитную и сульфатную целлюлозы при их соотношении 70 и 30 % соответственно.

Кинетика структурных изменений целлюлозных субстратов при взаимодействии с водой: 1 — для непроклеенного массой  $16 \pm 0,5$  г/м<sup>2</sup> ( $\nu_{p\max} = 180$  Гц); 2 — для проклеенного массой  $75 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> ( $\nu_{p\max} = 470$  Гц); 3 — для непроклеенного массой  $75 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> ( $\nu_{p\max} = 420$  Гц)



Испытания проводили следующим образом: образец целлюлозного субстрата неподвижно закрепляли в УРОМСе (радиус нижнего подвижного кольца минимален), измеряли резонансную частоту  $\nu_{\text{max}}$ , затем в течение 1 мин осуществляли увлажнение образца непосредственным контактом с водой, поданной в измерительный цилиндр. При таком кратковременном увлажнении моделируется процесс обработки целлюлозного субстрата в клеильном прессе бумагоделательной машины. Затем воду сливали из измерительного цилиндра и УРОМСа, а измерения резонансной частоты  $\nu_r$  фиксировали во времени. При проведении измерений прибор не открывали и положение закрепленного образца не изменяли. Все измерения проводили при комнатной температуре и 33 %-й относительной влажности окружающего воздуха.

На рисунке показана кинетика структурных изменений целлюлозных субстратов при взаимодействии с водой.

Как видно из данных, представленных на рисунке, диффузия воды в целлюлозный субстрат приводит к нарушению связей между макромолекулами целлюлозы, что выражается в изменении резонансной частоты. В меньшей мере структурным изменениям подвержен проклеенный целлюлозный субстрат, имеющий наиболее плотную упаковку структурных элементов, достигаемую за счет повышения степени помола (кривые 1, 2).

Особенности взаимодействия проклеенного целлюлозного субстрата с водой (кривая 2) заключаются в том, что клей выступает в роли армирующего элемента и с водой не взаимодействует. В то же время нарушаются водородные связи между макромолекулами целлюлозы и связи волокно — канифольный клей [2]; прочность материала снижается, что выражается в наблюдаемом уменьшении резонансной частоты. Из-за затруднения диффузии молекул воды в такой субстрат замедляется достижение высокой сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы, требуемой для осуществления процесса кооперативной перестройки и образования новой, наиболее выгодной в таких условиях структуры. Так, стабилизация резонансной частоты для проклеенного целлюлозного субстрата достигается через 60 мин после увлажнения.

Повышение степени помола обуславливает торможение процесса перестройки (кривая 1) (за счет увеличения сопротивления диффузии молекул воды в структурные элементы субстрата), связанное с возрастанием плотности их упаковки и уменьшением эффективного диаметра пор [2].

При проникновении влаги вглубь субстрата вследствие малой величины и высокой разработанности отдельных волокон целлюлозы повышается их подвижность и возможность кооперативной перестройки с образованием новой структуры. Через 90 мин после увлажнения заканчивается образование такой структуры, которая сохраняет свои свойства в течение 30 мин. Наблюдаемый дальнейший рост резонансной частоты свидетельствует о том, что в таких условиях материал начинает высыхать, образуется новая структура с более плотной упаковкой макромолекул целлюлозы, характеризующаяся появлением значительного числа ориентированных связей между структурными элементами субстрата.

Для непроклеенного целлюлозного субстрата с низкой степенью помола при взаимодействии с водой наблюдается наиболее значительное уменьшение резонансной частоты (кривая 3), стабилизация которой происходит через 110 мин. Это обусловлено рыхлой структурой материала и его большой впитывающей способностью, позволяющими адсорбировать значительное количество воды. Облачный просвет целлюлозного субстрата приводит к тому, что кооперативная перестройка происходит в два этапа: вначале в тонких местах, а затем в сгустках волокон, что на кривой выражается в наличии двух ступенек изменения резонансной частоты. Кооперативная перестройка в тонких местах за-

канчивается через 40 мин, а для ее завершения в сгустках волокон требуется еще 70 мин. Большую продолжительность процесса перестройки структуры материала можно объяснить тем, что подвижность макромолекул целлюлозы еще в большей мере затруднена, так как при такой степени помолы исходная морфология целлюлозного волокна и его длина нарушены незначительно.

Таким образом, кинетику взаимодействия целлюлозного субстрата с водой при наличии или отсутствии проклеивающего вещества, а также вариации геометрических параметров волокна и плотности их упаковки можно количественно оценить на одном и том же образце путем измерения высокочастотного модуля сдвига.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Госстандарт, 1983.— 15 с. [2]. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.— М.: Химия, 1976.— 186 с. [3]. Петров А. П. Поверхностная проклейка бумаги и картона.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 224 с. [4]. Слуцкин А. А. Электростатическая фотография.— М.: Искусство, 1984.— 126 с.

Поступила 23 ноября 1987 г.

УДК 674.812.2

### МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛЬЮ

С. Д. КАМЕНКОВ, И. А. ГАМОВА, Г. И. ЦАРЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Исследования, проведенные в Ленинградской лесотехнической академии, показали высокую эффективность применения композиционного связующего, состоящего из равных количеств карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ и фенолоспиртов марки «Б», для изготовления древесных прессовочных масс [2]. Однако такая композиция обладает определенной токсичностью.

Цель данной работы — снизить токсичность композиционного связующего. Основное вещество, определяющее токсичность связующего, — формальдегид, выделяющийся в процессе термообработки прессмассы и отверждения связующего.

Известно, что формальдегид легко реагирует с аминами и амидами [1, 3]. Соединения этих классов используют для снижения токсичности карбамидоформальдегидных смол [5]. Однако с ростом температуры равновесие реакции  $-R-NH_2 + CH_2O \rightleftharpoons -R-NHCH_2OH$  смещается в сторону образования исходных продуктов [1], что снижает эффективность связывания формальдегида этими соединениями в условиях горячего прессования.

Одно из перспективных направлений снижения выделения формальдегида при горячем прессовании прессмасс — связывание его соединениями, содержащими ненасыщенные двойные связи, по реакции Принса.

В качестве модификатора была выбрана талловая канифоль, являющаяся крупнотоннажным продуктом целлюлозно-бумажных комбинатов и представляющая собой смесь смоляных кислот, содержащих значительное количество сопряженных двойных связей. Кроме того, канифоль — эффективный пластификатор карбамидоформальдегидных смол [1], поэтому можно ожидать повышения прочностных характеристик и текучести прессмассы. В работе использовали талловую канифоль марки «Б», частично омыленную (ГОСТ 14201—73).