

УДК 676.106

*С.С. Пузырев, М.К. Федоров, З.В. Клименко***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТММ**

Изложены результаты исследований физико-химических и электроповерхностных свойств термомеханической массы (ТММ) и отходов ее сортирования, а также обработки отходов сортирования ТММ сульфитом натрия (расход 2 и 10 % к массе абс. сухого вещества при различной температуре).

термомеханическая древесная масса, ее физико-химические и поверхностные свойства, связь с фракционным составом и обработкой сульфитом.

Возможность применения механической древесной массы (МДМ)\* в композициях бумаги явилась основной причиной необходимости изучения комплекса бумагообразующих свойств МДМ, в том числе физико-химических и электроповерхностных, влияющих на формование бумажного полотна, прочность во влажном состоянии, удержание наполнителей и канифольного клея [11].

Таблица 1  
**Фракционный состав волокон ТММ**

Фракция	Массовая доля фракции, %	Предельные размеры фракции, мм
I	4,2/6,0	0,1...0,5
II	57,7/59,2	0,6...2,0
III	19,6/23,6	2,1...3,0
IV	18,4/12,3	3,1...5,0

Примечание. В числителе приведены данные для образцов со степенью помола 49 °ШР и средневзвешенной длиной 2,09 мм, в знаменателе – для 69 °ШР и 1,95 мм.

\* МДМ – волокнистый полуфабрикат высокого выхода, получаемый путем механической обработки древесного сырья, к которому относятся: дефибрерная древесная масса (ДДМ), термомеханическая масса (ТММ), химико-термомеханическая масса (ХТММ), химико-механическая масса (ХММ).

Таблица 2

**Физико-химические свойства фракций ТММ**

Образец ТММ	Степень помола, °ШР	Средне-взвешенная длина волокна, мм	Массовая доля фракции, %	Продолжительность обезвоживания, с	Водоудержание, %	Силы связи по Иванову, кПа	Начальная влагопрочность, Н
Исходный	72	1,3	100,0	164	206	558	1,05
Фракция I	16	2,5	45,5	3	178	0	0,47
» II	16	1,0	11,6	4	184	186	0,53
» III	27	0,6	5,0	18	190	480	0,54

Свойства МДМ в бумажном листе проявляются благодаря взаимодействию между волокнами отдельных фракций [11]. В табл. 1 представлено распределение по размерам и длине волокна фракций отечественной ТММ.

В результате фракционирования ТММ АО «Сыктывкарский ЛПК» установлено (табл. 2), что 45,5 % волокон (фракция I, сетка № 40) имели средневзвешенную длину 2,5 мм, 11,6 % (фракция II, сетка № 60) – 1,0 мм, 5,0 % (фракция III, сетка № 100) – 0,6 мм; 38,0 % волокон не улавливалось и уходило в сток (фракция IV). В процессе исследования оценивали физико-химические свойства волокон ТММ и ее фракций. Из каждой фракции были изготовлены отливки бумаги. Для коротковолокнистой фракции IV (средневзвешенная длина волокна менее 0,5 мм) продолжительность обезвоживания, водоудержание, силы связи, начальную влагопрочность не определяли.

Самой низкой степени помола фракций I и II соответствует высокая скорость обезвоживания, фракция III отличается большей степенью помола и худшей способностью к обезвоживанию. Силы связи у образцов бумаги, изготовленных из отдельных фракций ТММ, имеют тенденцию к увеличению от фракции I к III (причем силы связи фракции I имеют нулевое значение). Силы связи волокон фракции III достигают значительных величин. Вероятно, эта фракция является важным связеобразующим структурным элементом бумажного листа. Уменьшение длины волокон ТММ компенсируется увеличением их межмолекулярных сил связей. Водоудержание по

Таблица 3

## Поверхностные свойства фракций ТММ

Образец ТММ	Длина волокна, мм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем набухшей массы $\alpha \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /г	Эффективный радиус пор $r \cdot 10^5$ , м
1-й размол				
Исходный	1,54	1,17	3,47	0,47
Фракция I	1,89	0,59	2,10	1,41
» II	1,40	0,76	2,45	1,12
» III	1,26	1,31	3,13	0,42
» IV	0,53	3,27	3,62	0,19
2-й размол				
Исходный	1,02	1,44	2,81	0,48
Фракция I	1,47	0,60	2,83	1,45
» II	1,31	0,81	2,25	1,09
» III	1,12	1,23	3,05	0,52
» IV	0,43	3,02	4,69	0,16

Джайме растет от фракции I к III, однако более высокий показатель имеет исходная нефракционированная ТММ. Подобная закономерность проявилась при определении начальной влагопрочности бумажного полотна. Очевидное влияние на эти показатели оказывает содержание в ТММ коротковолокнистой фракции IV. Самая низкая начальная влагопрочность отмечена у образцов бумаги, содержащих только фракцию I. Начальная влагопрочность бумажного полотна фракций II и III была одинаковой.

Для изучения поверхностных свойств (удельная поверхность, степень гидратации, радиусы пор [5]) использовали образцы ТММ, отобранные на АО «Сыктывкарский ЛПК» после первой (1-й размол) и второй (2-й размол) ступеней размола, после отбеливания  $H_2O_2$  и сортирования (сортированная), а также отходы сортирования (отходы). Влажность образцов 82 ... 85 %. Образцы после первой и второй ступеней размола были разделены на фракции (табл. 3). После фракционирования длину волокна определяли микроскопическим методом; внешнюю удельную поверхность – методом фильтрации воды по Мейсону [12] на специальной установке [4], состоящей из полого пластмассового прозрачного цилиндра, внутри которого находятся два перфорированных подвижных диска, что позволяет производить измерения при различных плотностях диафрагмы из волокон ТММ. Фильтрацию воды осуществляли при давлении 100 мм рт. ст. Удельный объем набухшей массы  $\alpha$ , характеризующий степень гидратации волокон ТММ, находили графически на основании данных о фильтрации воды.

Зная удельную поверхность  $S_{уд}$  и предполагая, что капилляры в волокнах ТММ имеют цилиндрическую форму, рассчитывали эффективные радиусы пор для разных фракций по уравнению [1]

$$r = 2 (\rho_0 - d) / S_{уд} \rho_0 d,$$

где  $\rho_0$  – плотность набухшего волокна,  $\rho_0 = 1/\lambda$ ;

$d$  – плотность диафрагмы,  $d = 0,16 \text{ г/см}^3$ .

Как видно из табл. 3, с уменьшением длины волокон удельная поверхность и степень гидратации увеличиваются, эффективный радиус пор, отражающий пористую структуру различных фракций ТММ, убывает. Эффективный радиус пор наряду с длиной волокон может быть использован для характеристики фракций ТММ. Анализируя табл. 3, можно заключить, что поверхностные свойства исходных образцов ТММ во многом определяются свойствами волокон коротковолокнистой фракции. Подобная закономерность отмечена и для волокон целлюлозы [7].

Следующий этап исследований – изучение электроповерхностных свойств ТММ: адсорбционной емкости по отношению к катиону  $\text{Ca}^{2+}$ , внутренней удельной поверхности, поверхностного (термодинамического) потенциала, поверхностной проводимости [4].

Предварительно все образцы ТММ обеззоливали двукратной обработкой 0,1 н раствором соляной кислоты и тщательно промывали дистиллированной водой. Для исследования использовали влажные образцы (65 ... 70 %). После этого в них определяли содержание минеральных веществ (зольность), содержание карбоксильных групп по Веберу [3], длину волокна и степень помола (табл. 4). У всех образцов ТММ была изучена адсорбционная способность по отношению к иону кальция в зависимости от активной кислотности 0,1 н ацетатных буферных растворов. Количество адсорбированного кальция определяли комплексонометрическим титрованием [10] растворов золы ТММ после ее сжигания и растворения в  $\text{HCl}$  (1 : 3).

Таблица 4

#### Зависимость свойств образцов ТММ от степени помола

Порядковый номер образца	Образец ТММ	Степень помола, °ШР	Минеральные вещества, %	Карбоксильные группы, %	Длина волокна, мм
1	1-й размол	24	–	0,30	1,90
2	2-й размол	53	0,07	0,37	1,50
3	Сортированная	71	–	0,50	1,30
4	Отходы	69	0,63	0,41	1,40

Таблица 5

#### Зависимость адсорбции ионов кальция образцами ТММ от рН буферного раствора

Порядковый номер образца	Адсорбция, мг-экв, $\text{Ca}^{2+}/100 \text{ г}$ абс. сухой массы, при рН буферного раствора				
	3,0	3,5	4,7	5,3	6,8
1	1,41	2,22	5,79	6,11	7,62
2	1,15	2,29	6,04	6,63	7,28
3	–	3,10	8,40	9,50	11,15
4	3,88	3,20	9,39	9,91	12,04

Как видно из приведенных в табл. 5 данных, при повышении степени помола адсорбционная способность ТММ практически не меняется, отбелка и сортирование полуфабриката, а также размол отходов сортирования увеличивают сорбционную способность, что может быть связано с некоторым повышением содержания карбоксильных групп в этих образцах.

По графической зависимости адсорбции  $G$  от величины рН равновесных растворов ( $G - \text{pH}$ ) была рассчитана величина внутренней удельной поверхности [9]:

$$S_{\text{уд}} = 83,6 dG / d\text{pH}.$$

Наряду с внутренней определяли внешнюю удельную поверхность волокон ТММ. На основании этих данных графическим путем находили удельный объем набухшей массы.

Как видно из данных табл. 6, после второй ступени размола происходит незначительный рост внутренней и внешней поверхности волокон ТММ, а также степени их гидратации. После отбелки и сортирования ТММ наблюдается более значительное увеличение этих показателей.

Исходя из величин внутренней удельной поверхности и содержания карбоксильных групп ТММ, рассчитывали поверхностную плотность заряда  $\eta_0$ , а затем по уравнению Гуи [9] – поверхностный (термодинамический) потенциал  $\psi_0$ . Как видно из полученных данных (табл. 7), значения поверхностного потенциала для всех образцов ТММ практически одинаковы.

Таблица 6

#### Удельная поверхность образцов ТММ

Порядковый номер образца	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г абс. сухой массы		Удельный объем набухшей массы $\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /г
	внутренняя (по адсорбции Ca <sup>2+</sup> )	внешняя (по фильтрации H <sub>2</sub> O)	
1	200	2,22	2,80
2	225	2,85	3,62
3	283	3,77	4,85
4	250	2,39	3,16

Таблица 7

#### Поверхностный заряд и термодинамический потенциал образцов ТММ

Порядковый номер образца	Поверхностная плотность заряда, кл/м <sup>2</sup>	Термодинамический потенциал, мВ
1	3,40	263
2	3,60	266
3	3,78	268
4	3,43	263

Поверхностная электрическая проводимость, обусловленная избытком ионов в двойном электрическом слое, увеличивается после размола и, особенно, после первой ступени отбели и сортирования для образца 3 и дополнительного размола для образца 4, что связано с их большей удельной поверхностью и меньшей длиной волокна.

Проведенные исследования электроповерхностных свойств ТММ показали, что образцы после сортирования (образцы 3 и 4) обладают более развитой удельной поверхностью и наибольшей степенью гидратации по сравнению с другими образцами. Значения термодинамического потенциала разных образцов ТММ отличаются незначительно.

Результаты исследования физико-химических и электроповерхностных свойств выделенных фракций ТММ позволяют сделать заключение о доминирующем влиянии коротковолокнистых фракций на свойства МДМ. Волокна фракции I, являющиеся самыми длинными, из-за недостаточной разработки поверхности не способны создать прочное бумажное полотно. Основным способом улучшения бумагообразующих свойств и повышения качества МДМ без значительного повышения ее себестоимости является обработка химическими реагентами, позволяющая повысить механическую прочность, белизну, стабильность белизны и облагородить ее, снизив содержание костры и устранив сорность [8]. В результате обработки МДМ сульфитом натрия происходят изменения свойств ее фракций, в том числе и коротковолокнистой, которая обуславливает высокую непрозрачность бумажного полотна, сомкнутость и гладкость его поверхности, впитываемость типографской краски. Данную фракцию необходимо сохранять в неизменном состоянии, а обработке подвергать только грубые, жесткие волокна длинноволокнистой фракции, содержащейся в МДМ в количестве от 8 до 70 % [8]. В промышленных условиях фракционирование МДМ осуществить достаточно сложно без использования специального оборудования. Поэтому от идеи обработки химическими реагентами длинноволокнистой фракции перешли к обработке отходов сортирования МДМ [8].

Обработка длинноволокнистой фракции ТММ сульфитом натрия влияет на изменение химического состава и физико-химических свойств массы (табл. 8). Незначительно уменьшается содержание лигнина, легкогидролизуемых веществ, метоксильных групп, увеличивается водоудерживающая способность, полная и внешняя удельная поверхность, содержание карбоксильных групп, значительно снижается содержание экстрактивных веществ. Данные химического анализа модифицированных волокон ТММ подтверждаются результатами спектрального анализа. Увеличению содержания карбоксильных групп в модифицированных волокнах на 27 % соответствует уменьшение интенсивности полосы поглощения при  $1750 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, изменению содержания метоксильных групп – при  $1200 \dots 1300 \text{ см}^{-1}$ .

Изучено изменение поверхностных свойств отходов сортирования ТММ после их обработки  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [5]. Определены адсорбционная способность по отношению к иону  $\text{Ca}^{2+}$ , а также внутренняя и внешняя удельные

Таблица 8

**Влияние обработки длинноволокнистой фракции сульфитом натрия на химический состав и физико-химические свойства ТММ**

Показатели	Значения показателей массы		
	до обработки	после термогидролитической обработки	после обработки Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Массовая доля, %:			
лигнина	24,7	24,4	24,1
легкогидролизуемых веществ	16,9	15,4	15,8
экстрактивных веществ	2,3	2,0	1,1
карбоксильных групп	0,19	0,21	0,26
метоксильных групп	4,1	3,9	3,3
Водоудержание, %	98	113	127
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г:			
внутренняя	129	144	176
внешняя	16	19	25

Таблица 9

**Влияние обработки при различной температуре на химический состав и поверхностные свойства образцов модифицированной ТММ**

Образец ТММ	Минеральные вещества, %	Карбоксильные группы, %	Метоксильные группы, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Удельный объем набухшей массы $\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /г
				внутренняя (по адсорбции Ca <sup>2+</sup> )	внешняя (по фильтрации воды)	
Исходный	1,51	0,41	4,21	342,3	3,00	3,94
Модифицированный при температуре, °С:						
80	<u>1,22</u> 1,33	<u>0,51</u> 0,39	<u>4,25</u> 4,65	<u>408,5</u> 325,3	<u>2,81</u> 3,66	<u>2,98</u> 2,72
100	<u>1,11</u> 1,06	<u>0,52</u> 0,39	<u>4,18</u> 4,54	<u>305,5</u> 353,6	<u>3,09</u> 3,70	<u>2,99</u> 2,94
120	<u>1,52</u> 1,21	<u>0,54</u> 0,49	<u>—</u> 4,28	<u>346,2</u> 341,1	<u>3,07</u> 3,24	<u>3,51</u> 3,40
140	<u>1,18</u> 1,19	<u>0,63</u> 0,51	<u>4,11</u> —	<u>306,8</u> 360,0	<u>3,20</u> 2,88	<u>3,29</u> 3,49
160	<u>1,13</u> 1,02	<u>0,75</u> 0,47	<u>4,06</u> 4,20	<u>357,3</u> 338,5	<u>3,73</u> 3,41	<u>3,21</u> 3,61
180	<u>1,07</u> 1,08	<u>0,82</u> 0,46	<u>4,00</u> 4,20	<u>358,0</u> 315,3	<u>3,79</u> 3,74	<u>3,52</u> 3,36

поверхности образцов массы, полученных путем обработки сульфитом натрия отходов сортирования ТММ (табл. 9). В эксперименте варьировали расход Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и температуру. Для сравнения исследовали исходный образец ТММ. Предварительно все образцы обезоливали двукратной обработкой

кой 0,1 н раствором соляной кислоты и тщательно промывали дистиллированной водой. В образцах влажностью 75 ... 80 % определяли содержание минеральных веществ, метоксильных групп по методу Цейзеля [2] и карбоксильных групп по Веберу [3].

Как видно из приведенных данных, при обработке отходов сортирования ТММ сульфитом натрия в количестве 10 % к массе абс. сухого вещества с возрастанием температуры содержание карбоксильных групп увеличивается, а при обработке  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в количестве 2 % – изменяется незначительно.

Содержание метоксильных групп в образцах ТММ, обработанных  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , уменьшается с ростом температуры, что указывает на некоторое снижение массовой доли лигнина.

Определены удельные поверхности образцов и удельный объем массы (табл. 9). Как видно из таблицы, внутренняя удельная поверхность различных образцов массы, полученных путем обработки сульфитом натрия отходов сортирования ТММ при различных температурных режимах, практически не отличается и в среднем близка к удельной поверхности исходного образца ТММ. Внутренняя удельная поверхность образцов также близка к показателям немодифицированного образца ТММ. Для образцов, обработанных сульфитом натрия в количестве 10 %, отмечено возрастание удельной поверхности с повышением температуры обработки, что свидетельствует о некотором разрыхлении волокнистой структуры ТММ. Удельный объем набухших волокон образцов массы с повышением температуры обработки имеет тенденцию к росту при различном количестве сульфита натрия. У модифицированных образцов этот показатель ниже по сравнению с исходным образцом, что связано с предварительным переводом массы в Н-форму, которая менее гидратирована, чем Na-форма.

Результаты изучения адсорбционной способности различных образцов массы по отношению к иону кальция в зависимости от активной кислотности 0,1 н ацетатных буферных растворов, полученные по методике [6] и интерполированные к одинаковым значениям pH, представлены в табл. 10. Количество адсорбированного кальция определяли комплексонометрическим титрованием [10] после сжигания образцов массы и растворения золы в  $\text{HCl}$  (1 : 3). Анализ данных табл. 10 показал, что адсорбция образцов ТММ после химической обработки волокон возрастает по сравнению с исходным, причем в большей степени для тех, которые обработаны сульфитом натрия в количестве 10 %, что связано с большим содержанием в них карбоксильных групп.

Таким образом, проведенные исследования показали, что поверхностные свойства в наибольшей степени варьируются у образцов, обработанных  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в количестве 10 %. Для этих образцов отмечено и более заметное влияние температуры на изменение поверхностных свойств волокон.



Таблица 10

**Зависимость адсорбции ионов кальция образцами модифицированной ТММ от pH буферного раствора**

рН буферного раствора	Адсорбция, мг-экв $\text{Ca}^{2+}$ /100 г абс. сухой массы, образцом						
	исходным	модифицированным при температуре, °С					
		80	100	120	140	160	180
2,5	0,7	<u>1,0</u>	<u>3,7</u>	<u>5,2</u>	<u>7,6</u>	<u>10,2</u>	<u>12,3</u>
		2,9	2,3	3,0	2,8	3,2	2,3
3,0	2,7	<u>3,5</u>	<u>5,7</u>	<u>7,3</u>	<u>9,4</u>	<u>12,3</u>	<u>14,5</u>
		4,9	4,4	5,0	4,95	5,2	4,2
3,5	4,8	<u>6,0</u>	<u>7,6</u>	<u>9,4</u>	<u>11,3</u>	<u>14,5</u>	<u>16,7</u>
		6,9	6,5	7,1	7,1	7,2	6,1
4,0	6,8	<u>8,4</u>	<u>9,6</u>	<u>11,4</u>	<u>13,1</u>	<u>16,6</u>	<u>18,8</u>
		8,8	8,6	9,1	9,2	9,2	8,0
4,5	8,9	<u>10,7</u>	<u>11,5</u>	<u>13,5</u>	<u>15,0</u>	<u>18,8</u>	<u>20,9</u>
		10,7	10,7	11,1	11,4	11,2	9,8
5,0	10,9	<u>13,2</u>	<u>13,5</u>	<u>15,6</u>	<u>16,8</u>	<u>20,9</u>	<u>23,0</u>
		12,7	12,8	13,2	13,5	13,2	11,7

Примечание. В числителе приведены данные для образцов, обработанных  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (расход 10 % к массе абс. сухого вещества), в знаменателе – расход 2 %.

*Выводы*

Рассмотрение физико-химических и электроповерхностных свойств ТММ позволило установить доминирующее влияние коротковолокнистой фракции на бумагообразующие свойства массы. Обработка отходов сортирования ТММ сульфитом натрия позволяет улучшить поверхностные и бумагообразующие свойства ТММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова Л.Г.* и др. Электроповерхностные свойства фракций небеленой сульфатной целлюлозы // Химическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТА. – Л., 1987. – С. 78–82.
2. *Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – С. 16.
3. *Оболенская А.В.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 411 с.
4. Поверхностные свойства различных фракций термомеханической массы / Л.Г. Виноградова, С.С. Пузырев, М.К. Федоров, Е.В. Чельшева // Химия и технология целлюлозы и полуцеллюлозы: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: РИО ЛТА, 1989. – С. 22–23.
5. Поверхностные свойства химико-термомеханической массы / Л.Г. Виноградова, Н.Е. Дронова, С.С. Пузырев и др. // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: РИО ЛТА, 1992. – С. 52–55.

6. Поверхностные свойства целлюлозы после сухого размола / Т.Б. Брегадзе, Л.Г. Виноградова, Г.В. Гилев, М.К. Федоров // ЖПХ. – 1985. – № 7. – С. 1577–1582.

7. Пузырев С.С. Влияние технологических операций на бумагообразующие и электроповерхностные свойства ТММ // Целлюлоза, бумага, картон. – 2000. – № 9–10. – С. 22–25.

8. Пузырев С.С. Совершенствование технологии механической массы при использовании химических реагентов // Обзор. информ. ЦИНТИхимнефтемаш. – М., 1989. – 68 с.

9. Трухтенкова А.Л., Юрьев В.И. К вопросу о термодинамическом потенциале целлюлозы // Химия и технология целлюлозы. – 1978. – № 6. – С. 651–655.

10. Шверценбах Г., Флошкина Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

11. Effect of fines quality on paper properties – new aspects / M. Rundlöf, H. Höglund, M. Htun, L. Wågberg // IMPC. – 1995. – P. 109–118.

12. Robertson A.A., Mason S.F. Specific surface of cellulose fibres by the liquid permeability method // Pulp and Paper Magazine of Canada. – 1949. – Vol.50, N1. – P. 13-26.

С.-Петербургская лесотехническая академия

Поступила 25.01.01

*S.S. Puzyrev, M.K. Fedorov, Z.V. Klimenko*

### **Physiochemical and Electrosurface Properties of TMM**

The study results of physiochemical and electro-surface properties of thermo-mechanical mass and wastes of its sorting are presented, as well as the ones of the treatment of sorting wastes of TMM by sodium sulfite (discharge of 2 and 10% to the mass of absolute dry substance) under different temperature.

---