

3. Применение предварительной обработки РДМ хелатным соединением способствует более полному использованию отбелочного реагента.

4. Предложен оптимальный режим отбелки (температура 70 °С, время 120 мин, рН 6,4 при начальной концентрации ДН 20,6 ммоль/л и концентрации массы 3 %), позволяющий повышать белизну на 10,5 % при РС, равном 2,6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние различных факторов на состав водного раствора дитионита натрия / Т. А. Туманова, Ю. И. Дьяченко, А. Р. Габриелян, С. С. Пузырев // Химия и химич. технология.—1990.—№ 11.—С. 28—34.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Заявка 3 308 298 (ФРГ), МКИ D21 C 9/10. Verfahren zur reduktiven Bleiche von Holzstoff / Melzer T.—Опубл. 13.09.84. // Изобрет. стран мира: Реф. информ.—1985.—№ 3.—С. 8. [3]. Заявка № 56-76798 (Япония), МКИ D21 C 9/10, D21 C 3/22. Способ отбелки целлюлозы высокого выхода / Йоцуя М., Танака И., Косидзука Т.—Опубл. 12.01.82. [4]. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства.—Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1982.—192 с. [5]. Физическая химия / Под ред. акад. Б. П. Никольского.—Л.: Химия. 1987.—880 с. [6]. Fluet A. Formation de thiosulfate dans les systemes de blanchiment des patcs mecaniques: Conf. technol. estivale, Pointe-au-Pic, 28—29 Mai, 1987.—S. 1.—P. 43—52. [7]. Ganguli K. K. Sodium hydrosulfite bleaching of TMP improved with metal chelants // Pulp and Pap.—1980.—Vol. 54, N 10.—P. 108—112. [8]. Gellerstedt G., Petterson B. Autoxidation of lignin // Svensk Papperstidn.—1980.—Vol. 83, N 11.—P. 314—318. [9]. Hart T. R. Chelating agents in the Pulp and paper industry // Tappi.—1981.—Vol. 64, N 3.—P. 43—44. [10]. Hart T. R. Mechanical pulp bleaching costs cut with proper use of chelating agents // Pulp and Pap.—1981.—Vol. 55, N 6.—P. 138—140. [11]. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of sodium dithionite in aqueous solution / R. G. Rinker, S. Lynn, D. M. Mason, W. H. Corcoran // Ind. Eng. Chem. Fund.—1965.—Vol. 4, N 3.—P. 282—288. [12]. Melzer T. Kinetics of bleaching mechanical pulps by sodium dithionite: Int. Pulp Bleach. Conf., Quebec City, 18—21 June, 1985.—Montreal.—P. 69—73. [13]. Melzer T., Tibbling P., Tokio P. Hydrosulfit-Bleiche von holzhaltigen Faserstoffen im Bereich mittlerer Stoffdichten // Wochenbl. Papierfabr.—1985.—113, N 18.—S. 684—688. [14]. Polcin T., Rapson W. N. 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. [15]. Whiting P., Piltcher T. M., Manchester D. F. Factors affecting the use of chelating agents to aid the brightening of mechanical pulps // T. Pulp Pap. Sci.—1984.—Vol. 10, N 5.—P. 119—126.

Поступила 9 июля 1990 г.

УДК 541.18.025 : 676.017

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БУМАГЕ ПРИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Т. Н. ГРУЗДЕВА, Б. П. ЕРЫХОВ, А. Н. НАУМОВ,
А. П. ПЛОТНИКОВ

Ленинградская лесотехническая академия

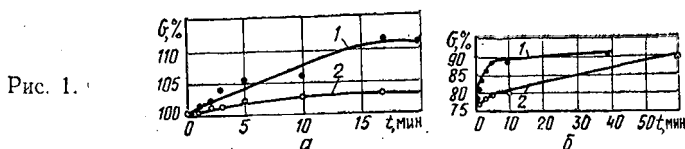
Нами обнаружено и экспериментально доказано наличие тиксотропии в воздушно-сухих целлюлозно-бумажных материалах [2, 3, 5, 6]. После появления установок УРОМС [1, 7] работа по изучению эффекта упрочнения бумаги при динамическом воздействии была продолжена не только с утилитарной точки зрения, но и с позиций их влияния на результаты измерения вязкоупругих характеристик высокочастотным крутильным маятником [1, 4]. В данной работе измерение их в резонансном режиме нагружения представляет собой динамическое воздействие на структуру целлюлозно-бумажного материала. Таким образом, данная статья преследует две цели: познавательную и методологическую.

Частичное разрушение структуры волокнистых материалов может быть вызвано микропластическими деформациями (при протягивании образца под углом или через валик печатной машинки), а также динамическим воздействием в установке УРОМС [2, 3, 5, 6]. Одновременно с частичным нарушением связей, благодаря явлению тиксотропии, происходит самопроизвольное восстановление структуры. Так как оба процесса в какой-то мере инерционны, то временной фактор при интерпретации результатов экспериментов является решающим, поэтому эксперимент проводили в такой последовательности: вначале исследовали влияние динамического воздействия на образцы, не подверженные и подверженные предварительным микропластическим деформациям, а затем изучали самопроизвольное восстановление структуры образцов, подверженных только микропластическим деформациям.

В качестве объектов исследования использовали продукцию Сыктывкарского ЛПК: типографскую бумагу № 1 (ТБ-1) и книжно-журнальную бумагу (К-Ж), содержащую 75 % термомеханической массы (ТММ).

На рис. 1, а представлен средний по трем образцам характер изменения относительного модуля сдвига G от времени t для испытанной в установке УРОМС бумаги ТБ-1, не подвергнутой предварительным микропластическим деформациям: свежизготовленной (кривая 1) и после 10 месяцев хранения (кривая 2). Динамическое воздействие на резонансной частоте в установке УРОМС приводит к ускорению процесса перестройки структурных элементов всего лишь за первые 10...15 мин. Для «свежей» бумаги увеличение сдвиговой жесткости составляет 17 % против 6 % для бумаги, пролежавшей с момента изготовления до испытаний 10 месяцев.

На рис. 1, б показано относительное изменение модуля сдвига во времени в установке УРОМС для параллельных образцов бумаги ТБ-1, предварительно подвергнутых микропластической деформации, которую осуществляли путем протяжки образца с изгибом под углом 90° по два раза в продольном и поперечном направлениях (первое протягивание лицевой стороной, второе — сеточной). Такая деформация влечет за собой существенное нарушение структуры образцов, что приводит к снижению модуля сдвига до 75 % от исходного значения. Образцы, предварительно подвергнутые значительной пластической деформации, более интенсивно упрочняются в установке УРОМС: 5 мин вместо 15...20 мин в первом образце. Затем происходит постепенное упрочнение, и через час непрерывного динамического воздействия модуль сдвига возрастает до 90 % от исходного значения.



С учетом явления тиксотропии эти результаты можно объяснить следующим образом. При динамическом воздействии на образцы в установке УРОМС одновременно с упрочнением идет частичное разрушение структуры. Так как во втором случае нарушение структуры произведено до динамического воздействия, то последующее менее интенсивное воздействие лишь помогает тиксотропному упрочнению, происходящему быстрее, чем в первом случае.

Данный вывод подтверждается тем, что только приращение свободного объема за счет микропластических деформаций может вызывать существенную перестройку структурных элементов с соответствующей

миграцией и перераспределением коагуляционных контактов, обуславливающих тиксотропные явления и в воздушно-сухих волокнистых материалах [8].

Меньшее конечное значение модуля сдвига для предварительно деформированных образцов объясняется либо тем, что пластические деформации нарушают прочные и невосстанавливаемые связи, либо недостаточной выдержкой образцов во времени. Действительно, образцы ТБ-1 после пластических деформаций восстанавливают модуль сдвига до 95 % от первоначального через 6...7 недель, а образцы К-Ж — практически через неделю. Таким образом, долговременная стадия восстановления структуры образца обусловлена как характером и интенсивностью пластических деформаций, так и структурными особенностями волокнистого материала.

Следовательно, при измерениях на УРОМС и для фиксации структуры статус-кво материала необходимо работать при достаточно слабом динамическом воздействии, т. е. в области синусоидальных моментов, для которых резонансная частота крутильных колебаний принимает платовое значение [7]. В ином случае сам процесс измерения может вызывать перестройку структуры целлюлозно-бумажного материала и существенно повышать измеряемый модуль сдвига. Опыт использования установки показывает, что если динамическое воздействие в УРОМС может приводить к переупаковке структурных элементов, то следует ожидать изменения вязкоупругих характеристик в процессе одиночного измерения. При такой ситуации эксперимент во времени протекает следующим образом. Через несколько секунд (иногда минут) после подачи избыточного напряжения на катушку возбуждения и настройки системы в резонанс амплитуда колебаний начинает падать, т. е. нужна подстройка частоты, как правило, в сторону повышения. После подстройки резонансная амплитуда может отличаться от первоначальной, но после ряда подстроек резонансная амплитуда и частота стабилизируются. Это происходит в первые 10...15 мин.

Проанализируем динамику изменения резонансной амплитуды A (рис. 2, а) и модуля сдвига G (рис. 2, б) для трех образцов бумаги: К-Ж (кривая 1); ТБ-1, подвергнутых предварительной протяжке под углом (кривая 2) и без нее (кривая 3).

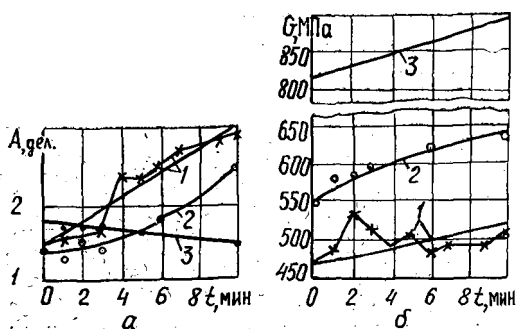


Рис. 2.

Оказалось, что с ростом модуля сдвига резонансная амплитуда для бумаги К-Ж возрастает, а для образца ТБ-1 падает. Тот же образец ТБ-1, но подвергнутый микропластической деформации, существенно уменьшает сдвиговую жесткость (с 900 до 600 МПа), а его резонансная амплитуда, как и для образца К-Ж, возрастает с увеличением времени t .

Полученные данные можно объяснить тем, что более сомкнутая и плотная структура образца ТБ-1 при динамическом воздействии в установке УРОМС за 10 мин становится на 10 % жестче (кривая 3), а

амплитуда уменьшается на 15 %. Менее плотная структура бумаги К-Ж при тех же условиях (кривая 1) несколько увеличивает жесткость (примерно до 8 %), но за счет большего свободного объема амплитуда за 10 мин возрастает почти в два раза. Того же эффекта можно достигнуть и с образцами ТБ-1, если предварительно резко увеличить свободный объем протяжкой образца под углом (кривая 2).

Хотя дополнительная информация, связанная с фиксацией в короткие промежутки времени вибро смещений, добротности и касательных напряжений на границе активного захвата в установке УРОМС необходима, но и приведенные данные позволяют сформулировать практический вывод: для характеристики структуры статус-кво по вязкоупругим характеристикам целлюлозно-бумажных материалов и исключения тиксотропных эффектов при длительных испытаниях измерения следует производить при минимальных синусоидальных моментах. Именно с этой целью в настоящее время разрабатывается режим автовозбуждения, позволяющий измерять модуль сдвига материала в доли секунды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Ерыхов Б. П., Наумов А. Н., Раппопорт Р. Н. Резонансный метод определения модуля сдвига целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн.— 1981.— № 2.— С. 94—98.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование явлений тиксотропии и релаксации напряжений в целлюлозно-бумажных материалах // Лесн. журн.— 1982.— № 6.— С. 84—89.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Дополнительные доказательства наличия тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 93—99.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Об эффекте упрочнения бумаги при динамическом воздействии // Лесн. журн.— 1987.— № 4.— С. 89—92.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. О некоторых проявлениях тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1978.— № 1.— С. 117—123.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Исследование тиксотропии в целлюлозно-бумажных материалах высокочастотным крутильным маятником. // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 64—68.— (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Бумага. Картон. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Изд-во стандартов, 1983.— 15 с. [8]. Романов В. А. Оценка добротности бумаги для перфолента в напряженно-деформированном состоянии: Дис. ... канд. техн. наук.— Л.: ЛТИ ЦБП, 1986.— 246 с.

УДК 546.992.3 : 543.253

О ДЕЛИГНИФИКАЦИИ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

О. Ф. ГОРБУНОВА, Г. М. БОГОЛИЦЫНА, Г. Г. КОЧЕРГИНА

Архангельский лесотехнический институт

При действии азотной кислоты на древесину происходит нитрование лигнина, в результате чего он приобретает способность растворяться в щелочных средах [1, 6, 8, 10, 11]. Направления реакций при нитровании лигнина и делигнификации древесины с использованием различных реагентов подробно рассмотрены в работах [4, 7, 13]. В последние годы ряд работ [14] посвящен применению окислов азота и кислорода вместо хлора в процессе отбелики целлюлозной массы. Некоторые авторы отмечают [15] замедление деполимеризации целлюлозы после обработки ее двуокисью азота и кислородом.

Преимущество азотнокислого способа делигнификации по сравнению с существующими промышленными заключается в возможности проведения процесса при атмосферном давлении и температуре ниже 100 °С. Однако, несмотря на многочисленные проработки, он изучен