

УДК 676.16:677.494.745.32

П. А. Чубис, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);
Е. П. Шишаков, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (БГТУ);
В. В. Коваль, студент (БГТУ); **Г. В. Кривов**, студент (БГТУ)

СУЛЬФАТНАЯ ВАРКА ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

В настоящей статье представлены данные по исследованию влияния полиакрилонитрила (ПАН) на упругопластические и механические свойства крафт-целлюлозы (сульфатной хвойной небеленой). В исследовании была изучена возможность получения в лабораторных условиях целлюлозы совместно с упрочняющим компонентом на основе полиакрилонитрила, расход которого изменяли от 0,05 до 0,20% от абс. сух. древесины. На микрофотографиях образцов целлюлозы показано, что ПАН распределился на поверхности волокон в виде мелкодисперсных частиц сферической формы и позволил повысить прочность крафт-целлюлозы на 15–18% (разрывная длина повысилась от 8480 до 9990 м, разрушающее усилие в сухом состоянии – от 93,8 до 109,5 Н, поглощение энергии при разрыве – от 76,0 до 92,6 Дж/м², сопротивление излому – от 7 до 13 двойных перегибов).

This article presents data on the polyacrylonitrile (PAN) effect upon the elastoplastic and mechanical properties of kraft pulp (unbleached softwood sulphate pulp). In the present research the possibility of obtaining in vitro sulphate pulp together with reinforcing agent of polyacrylonitrile was studied. PAN rate was varied from 0.05 to 0.20% based on the dry weight of the chips. Micrographs of cellulose samples showed that PAN was distributed on the surface of cellulose fibers in the form of fine spherical shape particles and made it possible to increase the strength of kraft pulp by 15–18% (breaking length was increased from 8,480 to 9,990 m, breaking strength – from 93.8 to 109.5 N, energy absorption at break – from 76.0 to 92.6 J/m² and folding endurance – from 7 to 13 double folds).

Введение. В соответствии с ГОСТ 11208 вырабатывается четыре марки сульфатной небеленой целлюлозы, полученной из хвойных пород древесины: НС-1 – для выработки высокопрочных технических и упаковочных видов бумаги; бумаги-основы влагопрочной для шлифовальных шкурок, телефонной, патронной бумаги и основы парафинированной бумаги; НС-2 – для изготовления мешочной бумаги, светонепроницаемой бумаги, для текстильных патронов и конусов, основы для клеевой ленты, для гладких слоев картона, картона коробочного, водостойкого, обивочного, прокладочного, обувного и других видов бумаги и картона; НС-3 – для влагопрочной бумаги, бумаги-основы для внутренних слоев декоративнослоистого пластика, картона для торцовых крышек фильтрующих элементов. Известно, что все вышеприведенные марки целлюлозы должны обладать высокими показателями прочности (разрывная длина – не менее 7800 м, абсолютное сопротивление продавливанию – не менее 470 кПа, абсолютное сопротивление раздиранию – не менее 630 мН) [1]. Однако не всегда в результате сульфатной варки щепы получается целлюлоза высшего сорта марки НС-1. При низких прочностных показателях волокнистый полуфабрикат переводят в низший сорт.

Основная часть. В процессе получения сульфатной целлюлозы древесная щепка обрабатывается варочным раствором, компоненты

которого вступают в химические реакции взаимодействия с лигнином, экстрактивными веществами, гемицеллюлозами и непосредственно самой целлюлозой и частично их разрушают. Основная часть компонентов древесины (45–55%) переводится в варочный раствор, при этом сохраняется каркас целлюлозных волокон в неизменном виде. На выходе получается прочный волокнистый полуфабрикат, состоящий из целлюлозы и остаточного количества лигнина и остальных компонентов исходной древесины.

В настоящее время существует несколько технологий сульфатной варки, которые разделяются на две основные – периодическая и непрерывная варка. Периодическая, в свою очередь, бывает медленной (8 ч), ускоренной (5 ч) и быстрой (4 ч). Главными факторами процесса варки, которые влияют на выход и качество волокнистого полуфабриката, являются температура и давление в варочном котле, продолжительность варки, *H*-фактор, концентрация активных реагентов в варочном растворе (щелоке) и параметры технологической щепы. Как известно, в процессе сульфатной варки в варочном котле создаются щелочные условия из-за присутствия NaOH и Na₂S и высокая температура, которые могут способствовать щелочному гидролизу полимерных материалов. Научный интерес представлял способ осуществления сульфатной варки совместно

с полиакрилонитрильными (ПАН) волокнами (рис. 1) с возможным получением в структуре волокнистого полуфабриката упрочняющего вещества на основе ПАН, а также изучение влияния этого компонента на свойства полученной целлюлозы и черного щелока.



Рис. 1. Штапельные волокна из ПАН

Целью работы являлось изучение влияния полиакрилонитрильных волокон на выход и качество целлюлозы, полученной из хвойной древесины в процессе сульфатной варки.

Задачами исследования были следующие:

- в лабораторных условиях провести сульфатную варку щепы из хвойной древесины в присутствии ПАН-волокон;
- обеспечить соблюдение графика сульфатной варки щепы ($T = f(\tau)$ и $P = f(\tau)$);
- сравнить свойства целлюлозы, полученной в результате сульфатной варки щепы совместно с ПАН-волоконками, со свойствами целлюлозы без применения ПАН-волокон и с данными ГОСТ 11208 «Целлюлоза древесная хвойная сульфатная небеленая».

На первом этапе исследования в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины были подготовлены технологическая щепка и все необходимые реагенты. Характеристики исходного сырья и реагентов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расход сырья и варочных реагентов

Параметр	Значение
Порода древесины	Сосна
Время рубки древесины	09.2012
Загружено влажной щепы, г	300,0
Влажность щепы, %	31,2
Загружено абсолютно сухой щепы, г	206,0
Коэффициент сухости щепы	0,687
Содержание влаги в щепе, г	94,0
Залито щелока при заданном гидромодуле варки, см ³ :	
– белого	1000
– черного	0
Гидромодуль варки, см ³ /г	5,3

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
Расход активной щелочи на варку, %	50,4
Степень сульфидности щелока, %	19,0
Содержание общей щелочи, г Na ₂ O/л	145,7
Содержание активной щелочи, г Na ₂ O/л	103,8
Содержание сульфида натрия, г Na ₂ O/л	19,8
<i>H</i> -фактор	3250
Начало варки, ч	8 ⁰⁰
Конец варки, ч	12 ⁰⁰
Время варки при 175°C, ч	2 ¹⁰
Общее время варки, ч	4 ⁰⁰

Процесс обработки щепы белым щелоком проводили в лабораторном автоклаве (рис. 2) в соответствии с графиком быстрой сульфатной варки. При этом изменяли количество вводимых в автоклав полиакрилонитрильных волокон от 0,05 до 0,2% от массы абсолютно сухой древесины с шагом 0,05%. Для сравнения свойств полученной целлюлозы была проведена варка без использования ПАН-волокон. Таким образом, общее количество сульфатных варок составило пять.

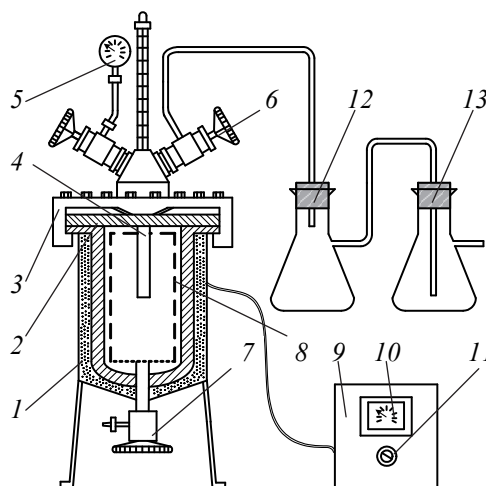


Рис. 2. Лабораторный автоклав для варки щепы:

- 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – скоба; 4 – карман;
- 5 – манометр; 6 – сдувочный кран;
- 7 – кран для отбора щелока; 8 – стакан из сетки;
- 9 – трансформатор; 10 – вольтметр;
- 11 – регулятор напряжения;
- 12 – промывная емкость;
- 13 – поглотительная емкость

В ходе процесса варки осуществляли сдувки из автоклава с помощью сдувочного крана 6, при этом рост давления внутри аппарата замедлялся, что видно из графика варки (рис. 3) во временном интервале 60–120 мин. Контроль давления осуществляли манометром 5. Температуру в аппарате регулировали с помощью регулятора напряжения 11 и контролировали по ртутному термометру.

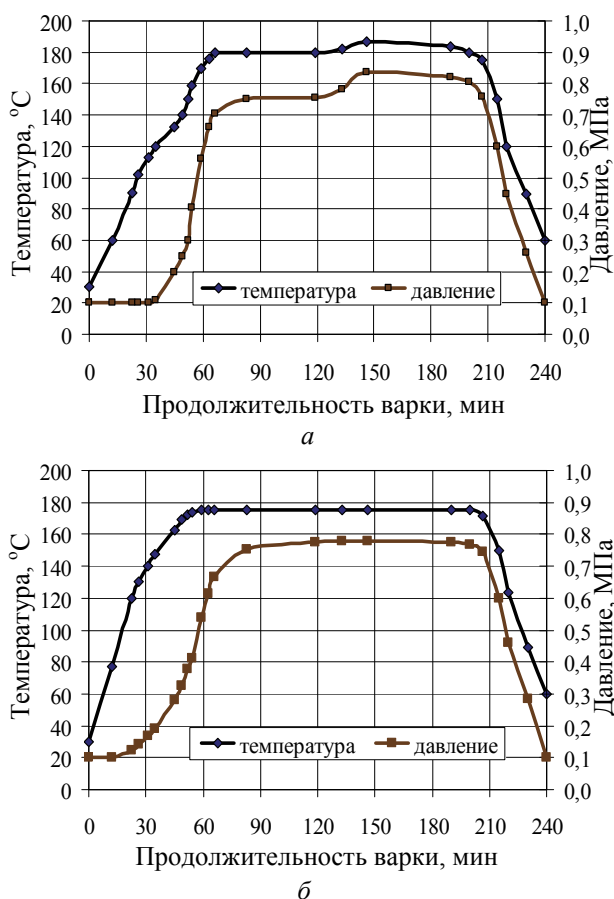


Рис. 3. График быстрой сульфатной варки:
а – практической; б – теоретической

Для обеспечения одинаковых условий процесса варки регулировали температуру и давление в автоклаве в соответствии с графиком варки (рис. 3, а). Естественно, что в лабораторных условиях добиться точного совпадения

температуры и давления пяти сульфатных варок с теоретическим графиком варки (рис. 3, б) невозможно. Поэтому приходилось регулировать H -фактор, который равен площади под кривой графика варки и характеризуется константой скорости химической реакции (формула (1)).

$$H = \int_0^{\tau} K \cdot d\tau, \quad (1)$$

где K – константа скорости химической реакции; τ – продолжительность варки, ч [2, 3].

После охлаждения содержимого варочного аппарата полученную смесь разделяли на волокнистый полуфабрикат, крепкий сульфатный щелок (черный щелок) и непровар (крупные твердые куски щепы, которые не разделяются на волокна в процессе промывки). В результате промывки водой целлюлозной массы получали слабый сульфатный щелок.

У полученной целлюлозы в соответствии с общепринятыми методиками определяли степень делигнификации по перманганатному числу, выход и количество непровара в зависимости от расхода полиакрилонитрила [4]. В черном щелоке определяли плотность и остаточное содержание активных компонентов (табл. 2).

Было установлено, что степень делигнификации по перманганатному числу находится в диапазоне требований стандарта на целлюлозу хвойную сульфатную небеленую (до 32 мл $\text{KMnO}_4/\text{г}$ целлюлозы). Выход целлюлозы находился практически на одинаковом уровне (около 25%), что свидетельствует о достаточно точном регулировании факторов процесса варки, в частности H -фактора.

Таблица 2

Свойства целлюлозы и черного щелока

Свойства крафт-целлюлозы, полученной в процессе сульфатной варки хвойной древесины					
Показатель	Расход ПАН-волокон, % от абс. сух. древесины				
	0	0,05	0,10	0,15	0,20
Перманганатное число (число Каппа), мл $\text{KMnO}_4/\text{г}$	18,8	19,9	31,4	21,2	26,9
Масса абс. сух. непровара, г	4,79	1,27	0,25	2,59	3,19
Выход целлюлозы, %	24,7	25,3	25,2	25,0	24,2
Сопротивление разрыву, кН/м	6,26	6,05	6,87	6,93	7,30
Сжимаемость, %	62,8	60,7	59,8	60,3	55,6
Свойства черного щелока, полученного после варки древесины					
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	1175	1122	1106	1135	1118
Содержание сухих веществ, %	27,0	22,9	23,5	25,3	24,1
Общая щелочность, г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$	41,8	36,4	45,2	42,3	34,5
Активная щелочь, г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$	15,2	18,2	8,2	15,3	12,5
Содержание Na_2S , г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$	5,1	6,2	5,1	6,3	5,5

Также можно отметить, что чем выше остаточное содержание лигнина в волокнистом полуфабрикате (выше число Каппа), тем ниже плотность черного щелока.

На втором этапе исследования в лабораторных условиях были проведены исследования качественных характеристик полученной сульфатной хвойной небеленой целлюлозы в соответствии с требованиями ГОСТ 14363.4 «Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям». Для этого производили дезинтегрирование навески целлюлозы с влажностью 6,5% в лабораторном дезинтеграторе марки БМ-3 в присутствии 1500 см³ воды в течение 8 мин. Получали две порции волокнистой суспензии и переносили их в ванну лабораторного ролла. Размол проводили при концентрации массы 0,75%. Для достижения степени помола волокнистой суспензии 60°ШП регулировали время размолла, которое составило 23 мин, и присадку барабана ролла к размалывающим планкам. Степень помола контролировали на аппарате Шоппера – Риглера марки СР-2 (ISO 5267-1, ГОСТ 14363.4).

Из подготовленной массы изготавливали образцы отливок целлюлозы массой (75 ± 2) г/м² и диаметром 0,2 м. Формование отливок выполняли на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (фирма Ernst Naage, Германия) в соответствии с требованиями стандарта ISO 5269-2. Для воспроизводимости результатов образцы отливок целлюлозы подвергали акклиматизации в течение 24 ч при температуре (20 ± 2)°С и относительной влажности воздуха (65 ± 5)%.

У исследуемых образцов изучали влияние расхода ПАН от 0,05 до 0,2% от массы абс. сух. древесины на прочностные свойства с помощью разрывной машины SE 062/064 Lorentzen & Wettre (ГОСТ ИСО 1924–1–96), сопротивление излому с помощью аппарата И-1-2 (фальцер Шоппера), сопротивление раздиранию с помощью прибора Эльмендорфа (ГОСТ 11208), сжимаемость с помощью аппарата Бентсена SE 114 L&W Bendtsen tester (ISO 8791-2, ГОСТ 30022.2) и белизну с помощью фотометра белизны и цветности марки Колир (ISO 2470, ГОСТ 30113). Все применяемые методики исследований соответствовали требованиям стандартов, принятых в целлюлозно-бумажной отрасли. На каждую точку эксперимента изготавливали и испытывали не менее пяти образцов. На рис. 4 представлены графические зависимости прочностных свойств и белизны от расхода полиакрилонитрила.

Как видно из графических зависимостей (рис. 4), при увеличении расхода ПАН от 0,05

до 0,20% от абс. сух. древесины сопротивление листового образца целлюлозы растяжению повышается. Так, разрушающее усилие в сухом состоянии увеличивается от 93,8 до 109,5 Н, разрывная длина – от 8480 до 9990 м, поглощение энергии при разрыве – от 76,0 до 92,6 Дж/м², сопротивление излому – от 7 до 13 двойных перегибов. Это может быть связано с вероятным получением в процессе сульфатной варки упрочняющего вещества на основе прогидролизованного полиакрилонитрила, который способствует повышению упругоэластических свойств. Однако, вместе с тем, у образцов целлюлозы наблюдалось снижение сопротивления раздиранию с 1706 до 1270 мН и белизны с 31,5 до 21,8%. Первое явление может быть связано с возможным снижением количества свободных микрофибрилл на поверхности целлюлозных волокон за счет связывания их с частицами полиакрилонитрила и уменьшения количества контактов в z-направлении листового материала. Снижение белизны может происходить в результате взаимодействия аммиака, выделяемого при гидролизе полиакрилонитрильных волокон (рис. 5), с лигнином. При этом будут образовываться хромофорные соединения, поглощающие световые волны [5–7].

Литературные данные [8] свидетельствуют о том, что в условиях сульфатной варки (высокая температура и щелочной pH) полиакрилонитрильные волокна подвергаются следующим химическим изменениям: образуются амидиновые группы при температуре выше 150°С; выделяется аммиак. При этом, чем выше содержание карбоксильных групп в макромолекуле полимера, тем интенсивнее происходит окрашивание волокон в желтый цвет.

С помощью оптического микроскопа с фотоприставкой и программного обеспечения Optika Vision Pro 4.1 было установлено, что исходные полиакрилонитрильные волокна в большинстве своем имеют цилиндрическую форму, диаметр волокон составляет 14–18 мкм (рис. 6, а).

Обработанные белым щелоком волокна из полиакрилонитрила через 60 мин частично разрушаются и приобретают желтый цвет, а через 120 мин полностью превращаются в частицы сферической формы (рис. 6, б). Эти частицы способны коагулировать с образованием крупнодисперсных агрегатов с поперечным размером около 150 мкм. После промывки целлюлозы от черного щелока на микрофотографии (рис. 7) обнаружены отдельные мелкодисперсные частицы диаметром 0,5–2,0 мкм, которые практически не связаны с целлюлозными волокнами.

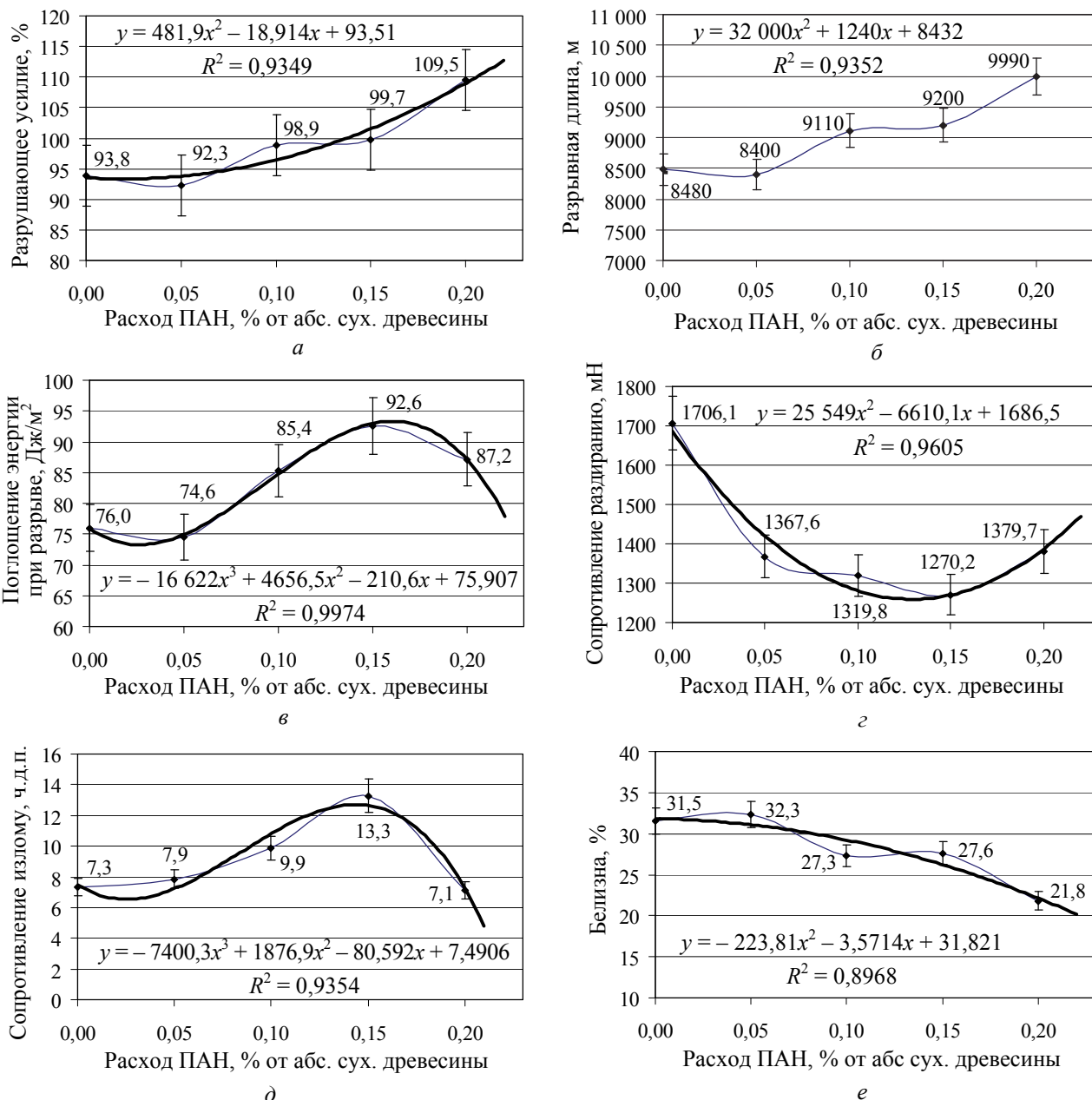


Рис. 4. Влияние расхода ПАН на свойства хвойной сульфатной небеленой целлюлозы:
 а – разрушающее усилие в сухом состоянии; б – разрывная длина; в – поглощение энергии при разрыве;
 г – сопротивление раздиранью; д – сопротивление излому; е – белизна

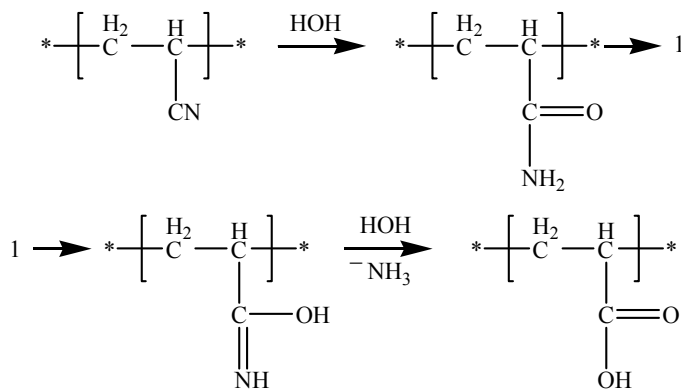
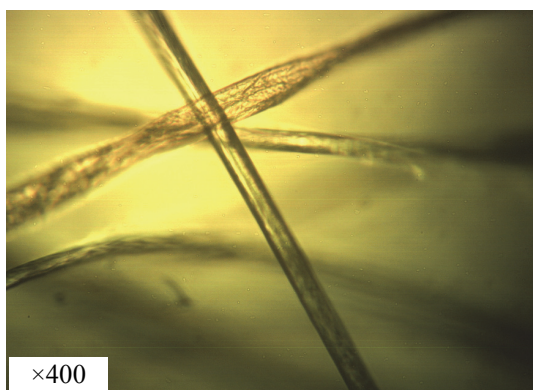
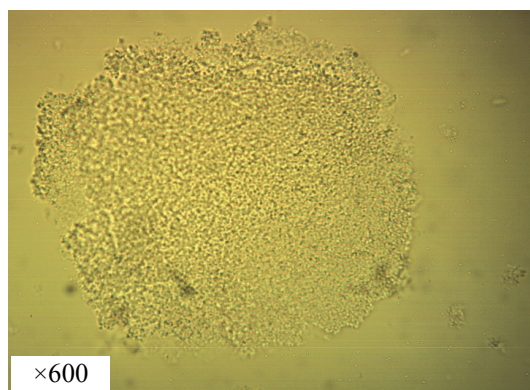


Рис. 5. Химическая реакция гидролиза полиакрилонитрила под действием щелочи



a



б

Рис. 6. Микрофотографии исходных полиакрилонитрильных волокон (*a*) и обработанных варочным раствором при температуре 160°C (*б*)



Рис. 7. Целлюлозные волокна и частицы ПАН

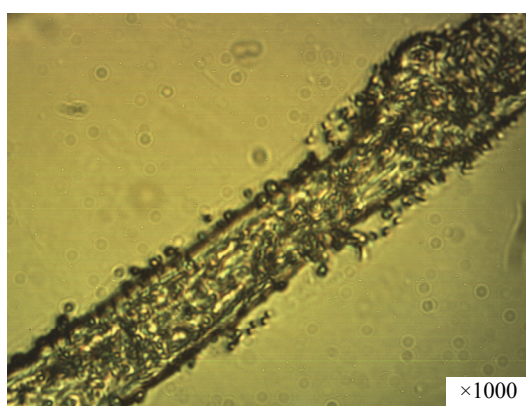


Рис. 8. Мелкодисперсные частицы ПАН на поверхности целлюлозных волокон

После размола волокнистого полуфабриката в лабораторном ролле установлено, что частицы равномерно распределяются и удерживаются на поверхности целлюлозных волокон. Их удержанию способствует наличие на поверхности целлюлозных волокон микрофибрилл, которые придают волокнистому полуфабрикату прочность (рис. 8).

Сравнивая свойства целлюлозы (табл. 3), полученной в лабораторных условиях, с цел-

люлозой без введения ПАН-волокон в автоклав и требованиями стандарта видно, что при расходе ПАН-волокон 0,15% от абс. сух. древесины получается волокнистый полуфабрикат, имеющий прочностные показатели выше показателей наилучшей марки крафт-целлюлозы НС-1. Особенно выделяется значение абсолютного сопротивления раздиранию, которое достигает 1270 мН.

Таблица 3

Сравнение качественных показателей волокнистых полуфабрикатов

Свойство волокнистого полуфабриката	Целлюлоза хвойная сульфатная небеленая				
	Образец сравнения (без ПАН)	Образец с расходом ПАН, % от абс. сух. древесины		ГОСТ 11208	
		0,15	0,20	марка НС-1	марка НС-2
Перманганатное число, мл $\text{KMnO}_4/\text{г}$	18,8	21,2	26,9	24,0–32,0	26,0–36,0
Разрывная длина, м	8480	9110	9990	9100	8700
Абсолютное сопротивление раздиранию, мН, не менее	1700	1270	1380	830	810

Заключение. В результате исследований установлено следующее:

– с увеличением расхода ПАН-волокон от 0,05 до 0,20% от абс. сух. древесины прочность целлюлозы повышается на 15–18% (разрывная длина повысилась от 8480 до 9990 м, разрушающее усилие в сухом состоянии – от 93,8 до 109,5 Н);

– белизна волокнистого полуфабриката снижается на 10%, что может быть связано с образованием хромофорных соединений остаточного лигнина и аммиака, выделяемого в результате гидролиза полиакрилонитрила;

– не выявлено влияние расхода ПАН на выход целлюлозы и количество непровара, которые зависят в большей степени от *H*-фактора, температуры и давления в автоклаве, а также содержания активной щелочи в белом щелоке;

– целлюлоза, полученная в присутствии ПАН-волокон, по своим свойствам сравнима с целлюлозой марки НС-1 (ГОСТ 11208) и может быть использована в композиции высокопрочных упаковочных видов бумаги и картона.

Литература

1. Целлюлоза древесная (хвойная) сульфатная небеленая. Технические условия: ГОСТ 11208-82. Введ. 01.01.83. М.: Издательство стандартов, 1999. 5 с.

2. Новикова А. И. Модернизированная сульфатная варка целлюлозы: учеб. пособие. СПб.: ГОУ ВПО СПбГТУРП, 2006. 162 с.

3. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы: в 3 т. 2-е изд., перераб. М.: Лесная промышленность, 1976–1994. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для вузов. 1990. 600 с.

4. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1980. 168 с.

5. Андросов В. Ф., Старикович Е. Е., Сарибеков Г. С. Отделка изделий из полиамидных и полиакрилонитрильных волокон. М.: Легкая индустрия, 1978. 279 с.

6. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон: учеб. пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / А. К. Беркович [и др.]; под. ред. проф. В. В. Авдеева [и др.]. М.: Московский гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2010. 63 с.

7. Baalbaki, Z., Prud'homme R. E. Properties of Polyacrylonitrile-Cellulose Blends // Journal of Applied Polymer Science. 1979. Vol. 24. P. 887–890.

8. Аналитический контроль производства синтетических волокон: справ. пособие / Т. И. Баскакова [и др.]; под. ред. А. С. Чеголи, Н. М. Кваша. М.: Химия, 1982. 256 с.

Поступила 24.02.2014