

и биотехнологические процессы в технологиях продуктов питания и кормов. 2016. С. 413–419.

2. Пат. 2593724 Российская Федерация, МПК С12Р7/06, С12Р7/10. Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Скиба Е.А., Байбакова О.В., Будаева В.В., Сакович Г.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН. № 2015125195/10; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 8 с.

3. Mironova G.F. Optimizing the composition of multi-enzyme cocktail to prepare nutrient broths from cellulosic feedstocks / G.F. Mironova, E.I., Kashcheyeva, E.A. Skiba, A.A. Kukhlenko // *Biotechnology: state of the art and perspectives: the proceedings of international forum, May 23-25, 2018, Moscow*. Moscow: LLC «RED GROUP». P. 748–749. ISSN: 2312-640X.

4. Скиба, Е.А. Преимущества совмещения биокаталитических стадий в синтезе биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Е.А. Скиба, Г.Ф. Миронова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 6, № 4. С. 53–60. doi: 10.21285/2227-2925-2016-6-4-53-60.

5. Lux: Cellulosic ethanol price hinges on feedstock cost [Electronic resource]. Available from: <http://biomassmagazine.com/articles/12958/lux-cellulosic-ethanol-price-hinges-on-feedstock-cost> (accessed Sep 01 2018).

УДК 676.2.004.12

Э.Л. Аким, проф., д-р техн. наук  
А.С. Смолин, проф., д-р техн. наук  
[akim-ed@mail.ru](mailto:akim-ed@mail.ru), [smolin@gturp.spb.ru](mailto:smolin@gturp.spb.ru)

(Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна, г.Санкт-Петербург, Россия)

## **РОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УПАКОВОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (ГОФРОКАРТОНА)**

Производство композиционных материалов упаковочного назначения, прежде всего гофрокартона, превысившее за последние десятилетия 150 млн. т в год, является одним из наиболее важных направлений биорефайнинга древесины.

Производство гофрокартона базируется на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Созданная на основе сфор-

мулированной в докторской диссертации Э.Л. Акима релаксационной теории строения целлюлозы[1-2] научная школа в области структурной физикохимии целлюлозы, других полимерных компонентов древесины, композиционных материалов, в частности на основе древесины, рассматривает, прежде всего, физико-химические аспекты биорефайнинга древесины на всех стадиях жизненного цикла гофрокартона. В данном сообщении с позиций структурной физикохимии древесины рассматривается механизм процессов, происходящих при реализации традиционной технологии получения гофрокартона.

Ход процессов обработки и переработки бумаги, в частности получения гофрокартона, зависит от релаксационного состояния всех полимеров, участвующих в этом процессе. Рассмотрим более подробно каждую из стадий и изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины на каждой из них. Для получения гофрокартона используется сочетание флютинга, крафт-лайнера и тест-лайнера, т.е. картона из первичных и/или вторичных волокон для гладких слоев гофрокартона (крафт-лайнер и тест-лайнер) и бумаги для гофрирования (флютинг).

Из общепринятой технологии гофроматериалов хорошо известно, что для лайнера и, в большей степени, для флютинга, используют лигнофицированные волокнистые полуфабрикаты. Они имеют высокое и сверхвысокое содержание лигнина - 9-15%, что соответствует числам Каппа от 60 до 100 ед. Применение таких полуфабрикатов гарантируют высокие показатели жесткости волокон, лайнера и флютинга и соответственно высокую жесткость при изгибе боковых стенок гофроящика, обеспечивающего его каркаемость и штабелируемость.

В соответствии с традиционными представлениями о лигнине он является гидрофобным полимером и препятствует набуханию и фибриллированию волокон. Кроме того, присутствуя на поверхности волокон, лигнин сам не образует межволоконных связей и препятствует образованию связей целлюлозой и гемицеллюлозами.

Однако хорошо известно, что лигнин содержит значительное количество функциональных групп, потенциально способных к образованию межволоконных водородных связей. Так, в лигнине содержатся гидроксильные группы двух типов – фенольные, связанные с бензольным кольцом, и спиртовые, находящиеся в пропановой цепи. Общее содержание гидроксильных групп обоих типов составляет 110-120 групп на 100 фенилпропановых единиц.

Кроме того, в лигнине содержатся карбонильные группы двух типов – альдегидные и кетонные. Общее содержание этих групп составляет в среднем 20 групп на 100 фенилпропановых единиц. Кар-

боксильные группы присутствуют в лигнине в небольшом количестве – в среднем 5 групп на 100 фенилпропановых единиц [5].

Таким образом, на каждую фенилпропановую единицу лигнина приходится 1.3-1.4 группы, способные к образованию межволоконных водородных связей.

Конечно, в целлюлозе таких групп – 3 на одно глюкопиранозное звено. Но гидроксильных, способных к межволоконному образованию связей, значительно меньше, поскольку большая часть из них связана сильной водородной связью в кристаллических участках целлюлозы. Однако межволоконное связеобразование мы совершенно справедливо связываем с гидроксильными группами целлюлозы.

Практика показывает, что лигнин, несмотря на достаточное количество функциональных групп, потенциально способных к образованию водородных связей, не участвует в межволоконном образовании связей, более того, препятствует образованию связей целлюлозой.

Действительно, с возрастанием выхода волокнистых полуфабрикатов и соответственно содержания в них лигнина, прочность полученных из них бумаги и картона значительно уменьшается.

Однако следует отметить, что реальные практические результаты в свете изложенного выше не находят убедительного разъяснения. Иными словами, непонятно, почему при наличии достаточного количества в лигнине функциональных групп, способных к образованию водородных связей, лигнин не образует связей между растительными волокнами в процессе производства бумаги и картона.

Для ответа на этот вопрос необходимо обратиться к основным положениям теории физического (релаксационного) состояния полимеров, составляющих лигнофицированные волокна – целлюлоза, гемицеллюлозы, – лигнин, наиболее полно изложенным в монографии Э.Л. Акима [2].

К выводам, полученным на основании этой теории и имеющим крайне важное значение для производства бумаги, картона и гофрокартона, следует отнести:

– положение о том, что целлюлоза и гемицеллюлозы могут перейти из стеклообразного состояния в высокоэластическое при температуре 220°C, однако в реальных условиях этот переход происходит при комнатной и даже минусовой температуре при условии пластификации достаточным количеством воды.

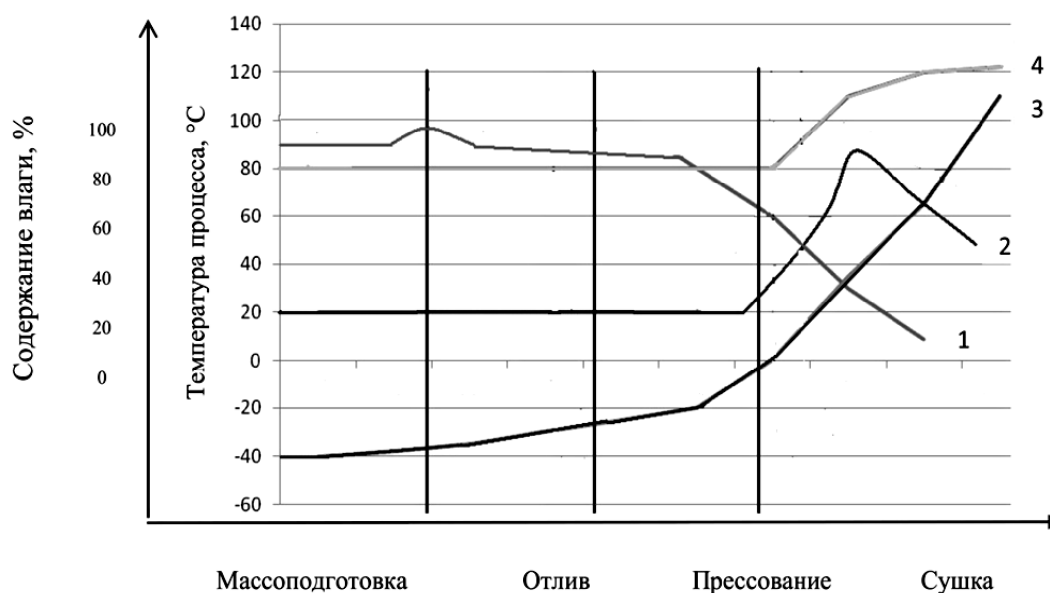
– переход лигнина из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит при температуре выше 130°C, а в условиях достаточного увлажнения – при 80-120°C;

– образование прочных межволоконных связей возможно лишь в случае состояния полимеров, образующих контакт, в высокоэластическом либо вязкотекучем состоянии.

Рассматривая процессы размола, отлива, прессования и первой стадии сушки, следует отметить, что целлюлозная и гемицеллюлозная составляющие волокон постоянно находятся в расстеклованном высокоэластическом состоянии, т.е. потенциально готовы к связеобразованию, что и реализуется на последующих стадиях процесса сушки.

При этом лигнин, которого вполне достаточно в лигнофицированных волокнах, находится в стеклообразном состоянии, поскольку при размоле, отливе и прессовании при наличии необходимого количества воды температура процесса никоим образом не достигает  $80^{\circ}\text{C}$ . Эта температура возможна в процессе сушки, но там воды явно недостаточно. При достижении сухости 55-60%, где начинается образование прочных водородных связей, межволоконная вода практически отсутствует [4].

Таким образом, лигнин в технологическом процессе производства бумаги и картона постоянно находится в стеклообразном состоянии, и это основная причина неучастия лигнина в образовании межволоконных водородных связей (рис.1).



1 – линия влагосодержания; 2 – линия температуры; 3 – температура стеклования целлюлозы и гемицеллюлоз; 4 – температура стеклования лигнина

**Рисунок 1 – Релаксационные переходы в производстве бумаги и картона**

Исходя из изложенного выше следует, что в лигнофицированных волокнах, используемых для производства лайнера и флутинга,

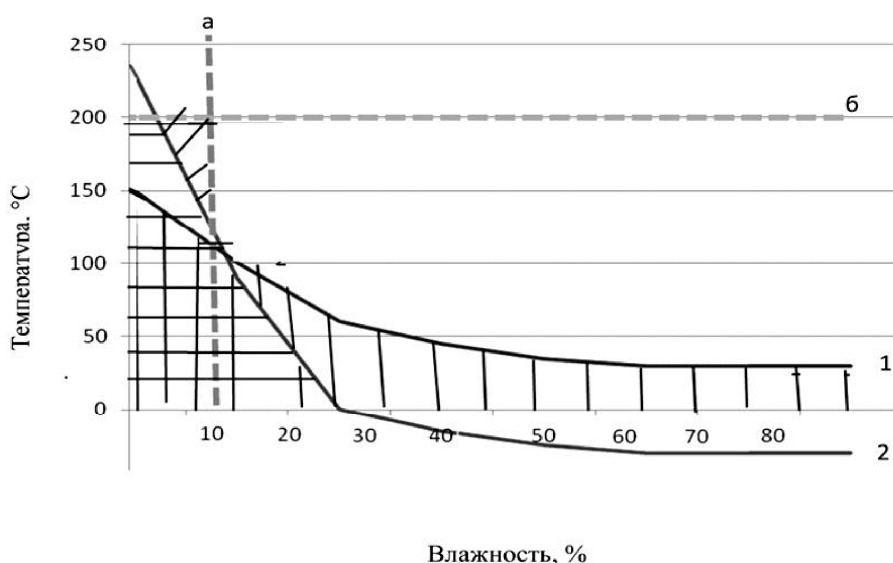
составляющие волокна полимеры находятся в процессе изготовления бумаги и картона в различных релаксационных состояниях.

Переход лигнина из стеклообразного в высокоэластическое состояние осуществляется в процессе гофрообразования в производстве гофрокартона.

Процесс гофрообразования – один из основных в технологии гофрокартона. Организация этого процесса определяет основные характеристики готового материала. Нарушения процесса гофрообразования приводят к снижению прочности гофр и их устойчивости, влияют на прочность адгезионного шва, могут вызвать коробление различного вида.

В материалах для гофрокартона, устанавливаемых на раскаты гофроагрегата, полимеры находятся в застеклованном состоянии.

Перед подачей на гофрирование лайнер и флютинг подогреваются и увлажняются. Переход лигноцеллюлозных волокон, составляющих лайнер и флютинг, в высокоэластическое состояние происходит на гофровалах, где температура достигает 180-190°C при достаточной влажности для релаксационного перехода целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина (рис.2).



1 – Линия релаксационного перехода целлюлозы; 2 – Линия релаксационного перехода лигнина; а – Линия допустимой влажности; б – Линия термического разложения целлюлозы

**Рисунок 2 – Диаграмма состояния целлюлозы и лигнина в присутствии воды**

При повышенной влажности и достаточно высокой температуре, характерных для процесса гофрообразования, не исключен переход гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций лигнина в вязкотекучее состояние с образованием так называемого «лигнинового геля».

В результате релаксационного процесса деформация лигноцеллюлозных волокон переходит из упругой в пластическую. Пластификация флютинга – важнейшее условие успешного гофрообразования. Естественно, после образования гофр, благодаря термическому воздействию гофровалов, влажность флютинга снижается и возможен переход в стеклообразное состояние. Однако практически сразу начинается процесс склейки вершин гофр и верхнего плоского слоя. В большинстве случаев адгезивом является состав на основе крахмала с содержанием сухого вещества около 20% и расходом 10-12 г/м<sup>2</sup> гофрокартона. Несложные расчеты показывают, что в месте склейки влажность материалов составит 30-35%. Этого достаточно, чтобы предположить, что в месте склейки как флютинг, так и лайнер находятся в высокоэластическом состоянии, что обеспечивает хорошее проникновение адгезива в поверхностные слои флютинга и лайнера [5].

Таким образом, в процессе склейки весьма важен релаксационный переход из стеклообразованного состояния в высокоэластическое, причем этот переход происходит как при первой, так и при второй склейке. Последующая сушка приводит гофрослой, как и весь картон, в стеклообразное состояние, необходимое для формирования требуемых эксплуатационных характеристик гофрокартона.

---

**На всех стадиях процесса производства бумаги и картона лигнин, входящий в состав лигноцеллюлозных волокон, находится в застеклованном состоянии, что исключает его участие в образовании межволоконных водородных связей.**

**В процессе гофрообразования на гофровалах гофроагрегата все полимерные составляющие флютинга, в том числе лигнин, переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое, благодаря чему флютинг пластифицируется и образует гофры, которые приобретают необходимую жесткость благодаря последующему обратному переходу в стеклообразное состояние.**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аким, Э.Л. Исследование процесса синтеза волокнообразующих ацетатов целлюлозы. Дис. д.т.н.– 1971 г. Ленинград, Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова.
2. Аким, Э.Л. Обработка бумаги.– М.: Лесная промышленность, 1979.– 229с.
3. Евстигнеев, Э.И. Путь волокна.– Санкт-Петербург: Химия, 2012.– 307с.

4. Смолин А.С., Комаров В.И. Роль лигнина в технологии материалов для гофрокартона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: Материалы IV Международной научно-технической конференции. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2017. – С. 29-34.

5. Смолин, А.С. и др. Технология гофрокартона. Уч. пособие. – Санкт- Петербург:СПбГУПТД, 2018.– 405 с.

УДК 676. 017.272

Я.В. Казаков<sup>1</sup>, доц., д-р техн. наук  
И.В. Лебедев<sup>2</sup>, ведущий инженер, канд. техн. наук  
[j.kazakov@narfu.ru](mailto:j.kazakov@narfu.ru), [mr.ivan.lebedev@mail.ru](mailto:mr.ivan.lebedev@mail.ru)  
(<sup>1</sup>САФУ, <sup>2</sup>ООО «Лукойл-Энергосети», г. Архангельск, Россия)

## **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БУМАЖНОГО ЛИСТА**

Целлюлозно-бумажный материал обладает неоднородной анизотропной структурой, формирующейся в основном из волокон растительного происхождения, распределенных в листе стохастическим образом, и которую, в первом приближении, можно представить в виде волокнистой сетки.

Для поиска оптимальных условий получения бумаги с заданным уровнем физико-механических характеристик в настоящее время все шире применяется численного моделирования структуры бумаги, позволяющее создать 3-мерную модель материала, обладающую теми же свойствами, что и реальный материал. Работая с созданной моделью, можно избирательно проследить влияние различных параметров и свойств, не выполняя экспериментальной работы. Построение визуальной компьютерной модели дает наглядное представление о расположении и взаимодействии волокон в структуре листа и зависимости физико-механических свойств моделируемых образцов от изменяемых факторов.

Для получения компьютерной 3D-модели была разработана математическую модель полотна бумаги, которой после переноса в программную среду придается определенный набор свойств, более полно характеризующих структуру моделируемого листа [5]. В предыдущих исследованиях был описан ее базовый алгоритм [3,4].

Для создания физической основы моделирования бумажного полотна были исследованы 6 различных видов целлюлозы: небеленая хвойная со степенью делигнификации 25,4 и 51,9 ед. Каппа; небеленая лиственная со степенью делигнификации 14,1 и 118 ед. Каппа; а также