

Е. В. Дубоделова, ассистент;
 Д. В. Куземкин, доцент (Полесский государственный университет);
 Т. А. Снопкова, науч. сотрудник; П. И. Письменский, магистрант

СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА

In article the analysis of the scientific and technical literature which has shown is carried out, that now world rates of growth of volumes of manufacture of high yield fibrous semiproduct much more advance those in cellulose manufacture that is connected with expansion of area of their application. Broughted categorization of high yield fibrous semiproduct. They are considered particularity of ultra-structure of wood fibers and fractional structure of high yield fibrous semiproduct. It is shown that one of the perspective type high yield fibrous semiproduct is НТММ.

Введение. Волокнистые полуфабрикаты высокого выхода (ВПВВ) являются современным распространенным видом сырьевых ресурсов для получения бумаги и картона в наиболее развитых странах мира. Сырьевая база для их изготовления повсеместно расширяется за счет вовлечения в производство различных древесных отходов как хвойных, так и лиственных пород.

В последнее время в мировой практике появилось множество модификаций ВПВВ, близких по технологии и свойствам, причем темпы роста объемов их производства значительно опережают объемы производства основного волокнистого полуфабриката – целлюлозы.

Среди ВПВВ, нашедших наибольшее практическое применение, можно выделить термомеханическую массу (ТММ), химико-механическую массу (ХММ) и химико-термомеханическую массу (ХТММ), общим для которых является размол древесины в виде щепы с предварительным пропариванием. Эти полуфабрикаты позволяют вырабатывать различные виды бумаги и картона с высокими печатными и другими ценными свойствами.

Основная часть. В настоящее время из всего объема вырабатываемых в мире ВПВВ 60% приходится на долю рафинерных древесных масс. Особенно быстро развивается производство ТММ, ХТММ и ХММ [1]. Темпы роста объемов производства ВПВВ (различных видов древесных масс) в мире в последние годы составляет в среднем 10,6% в год при ежегодном увеличении объемов производства целлюлозы лишь на 2,5% [2–4]. При этом сырьевая база расширяется в результате использования древесины лиственных пород умеренной климатической зоны и тропиков. Все большее значение приобретают в качестве сырья различные древесные отходы, например отходы лесопильных заводов и т. д. [5].

ХММ получают обычно из лиственной древесины путем дефибрирования балансов, предварительно подвергнутых вакуум-пропитке и варке в котлах с раствором моносульфита и бикарбоната натрия. Для ее производства могут применять балансы и щепу практически всех

пород лиственной древесины [6]. Этот полуфабрикат используют для выработки газетной бумаги и некоторых видов картона. Химическую древесную массу производят также из щепы путем двухступенчатого размола на дисковых рафинерах после предварительной варки в котлах или аппаратах непрерывного действия с раствором моносульфита и бикарбоната натрия и последующего измельчения на пресс-файнерах. Полученный таким образом полуфабрикат является по существу полуцеллюлозой и отличается от нее только более высоким выходом (85–90%).

Однако при всем многообразии ассортимента волокнистых полуфабрикатов, предложенных фирмами-разработчиками, их целесообразно разделить на четыре подвида:

1) массы, полученные механическим разделением древесины на волокна при атмосферном давлении без предшествующих пропарки и обработки древесины химикатами: дефибрерная (ДДМ) и рафинерная (РДМ) древесные массы; они могут быть отнесены к механическим древесным массам (МДМ);

2) массы, которые вырабатываются при интенсивной тепловой обработке древесины перед размолом или в процессе проведения его при повышенном давлении: дефибрерная масса давления (ДМД); рафинерная древесная масса повышенного давления (РДМД); терморафинерная механическая масса (ТРММ); термомеханическая масса с проведением размола при повышенном давлении на обеих ступенях (ТММ «Тандем» и ТММ). Принципиально все они могут быть объединены под одним термином ТММ;

3) массы, полученные путем предварительной мягкой и непродолжительной обработки щепы химикатами с последующим размолом под давлением (ХТММ);

4) массы, вырабатываемые при интенсивной химической обработке щепы химикатами и размолу при атмосферном или повышенном давлении: сульфонирующая химико-механическая масса (СХММ); бисульфитная химико-механическая масса (БХММ); бисульфитная масса сверхвысокого выхода (СВВБМ); химико-механическая

масса, полученная путем обработки щепы химикатами под давлением между ступенями размола («ОПКО»); нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза (НСПЦ); бисульфитная полуцеллюлоза (БСПЦ и ХММ), которые можно объединить под термином ХММ [2].

В Республике Беларусь в связи с отсутствием специального оборудования ВПВВ не вырабатываются, и потребность в них удовлетворяется за счет импортных поставок. Это предопределяет необходимость поиска нового вида ВПВВ. В качестве такого полуфабриката может рассматриваться дефибраторная масса, технология получения которой имеет много общего с технологией ТММ. Дефибраторную массу с выходом 92–93% получают на предприятиях по производству древесноволокнистых плит (ДВП), перерабатывающих древесные отходы хвойных и лиственных пород.

Определение места, занимаемого массами высокого выхода в общей системе полуфабрикатов, имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. При этом следует учитывать особенности ультраструктуры и фракционного состава, а также функциональные свойства массовых видов бумажной продукции, содержащей в своем составе волокнистые полуфабрикаты высокого выхода.

Известно, что прочность бумаги зависит от морфологических характеристик волокон, их длины и толщины, толщины клеточной стенки. Длина волокна определяет сопротивление разрыву бумаги, оно тем больше, чем длиннее волокно. Увеличение толщины волокна приводит к росту сопротивления раздиранию и растяжимости, а также к одновременному снижению сопротивления излому, разрыву, продавливанию, поскольку толстые волокна обладают большей прочностью, но меньшей способностью к образованию межволоконных связей. Толщина клеточной стенки волокна влияет на сопротивление раздиранию и впитываемость, причем чем толще стенка волокна, тем выше эти показатели [7–9].

В процессе термической и химико-механической обработки древесины размеры волокон претерпевают изменения, связанные с увеличением степени делигнификации, в результате которой они становятся короче, что, естественно, сказывается на прочности конечного полуфабриката [2, 10].

Одновременно этому лигнин способствует повышению светонепроницаемости бумаги и ее непрозрачности.

Гемицеллюлозы, напротив, положительно влияют на такие свойства, как способность к фибриллированию и образованию прочных связей между волокнами.

Каждый волокнистый полуфабрикат, используемый в композиции бумаги и картона,

обладает целым рядом специфических свойств в зависимости от указанных морфологических и химических характеристик отдельных волокон, а также от ультраструктуры в целом.

Поскольку бумага и картон как основные продукты бумажной промышленности являются изделиями, изготовление которых связано с образованием полотна достаточной прочности из 0,2–0,8%-ной суспензии, главным свойством полуфабриката является способность составляющих его волокон создавать «папку», в которой они прочно связаны между собой [11].

Древесина любых пород, как хвойная, так и лиственная, при всем их структурном и химическом отличии построена принципиально одинаково. Известно, что в древесине независимо от породы различают два вида клеток: прозенхимные, являющиеся основными, и паренхимные, содержащиеся в хвойной древесине в количестве 5–10% и в лиственной – до 20% [12].

Современное представление об ультраструктуре древесины заключается в том, что она состоит из волокон (трахеид, паренхимных клеток, сосудов), которые имеют сложную многослойную структуру [13, 14]. Так, клеточные стенки трахеид хвойных пород образованы из первичной и вторичной оболочек. Вторичная оболочка делится на три слоя (S_1 , S_2 и T), отличающиеся по своему строению и химическому составу (содержанию основных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). Трахеиды связаны между собой срединной пластинкой, состоящей в основном из лигнина и гемицеллюлоз.

Наиболее ценным для бумажного и картонного производства является такой волокнистый полуфабрикат, как целлюлоза, которая содержится во вторичной оболочке, главным образом в слое S_2 , где ее содержание достигает 85% [15].

Основное различие в строении между хвойными и лиственными породами древесины заключается в отсутствии у первой сосудов и незначительном содержании паренхимы. Кроме того, волокна лиственной древесины имеют меньшую длину, а стенки их толще.

Для того чтобы превратить древесину в волокнистый полуфабрикат, пригодный для производства той или иной бумажной и картонной продукции, необходимо, прежде всего, выделить волокнистые составляющие древесины, т. е. отделить их друг от друга путем разрушения срединной пластинки механическим, физико-химическим или химическим путем. Однако для приобретения древесным волокном способности образовывать достаточно прочные волокнистые структуры необходимо придать его составляющим определенные свойства, обеспечивающие образование межволоконных связей.

Процесс создания межволоконных связей достаточно сложен и возможен только при

определенной степени фибрилляции волокон. Сущность фибрилляции сводится к разрушению в той или иной степени связей между фибриллами клеточных оболочек стенок волокна. Различают поверхностную и внутреннюю фибрилляцию волокна. Первая увеличивает поверхность волокна и способствует образованию межволоконных связей, снижая одновременно прочность самого волокна. Вторая приводит к повышению гибкости и пластичности волокон из-за набухания гемицеллюлоз и ослабления связи между отдельными фибриллами [16]. Этот тип фибрилляции придает волокну способность создавать межволоконные связи, не снижая его прочности.

Наиболее прочная связь между волокнами создается, когда они связываются между собой через фибриллы слоя S_2 , менее прочная – при образовании через слои P и S_1 . Хорошо набухшее волокно, освобожденное от первичных оболочек, обладая открытой активной поверхностью в сочетании с гибкостью и пластичностью, является наиболее способным к созданию прочного листа.

В процессе размола волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) происходит разрушение срединной пластинки, связывающей волокна между собой, что приводит к их разделению по слою $P-S_1$ [12]. При этом на поверхности волокон сохраняются остатки первичной оболочки и наружный слой вторичной. При последующем размолу целлюлозы в стадии подготовки ее к формованию полотна бумаги слой S_1 начинает разрушаться. При степени помола, превышающей 46°ШР , этот слой оказывается сильно разрушен и фибрилляции подвергается слой S_2 , дальнейший рост до 75°ШР вызывает значительное фибриллирование слоя S_2 . Однако наряду с сильно фибриллированными волокнами в массе содержатся волокна, практически не подвергнувшиеся этому процессу. Отсюда следует, что целлюлоза, используемая в производстве бумаги или картона, состоит из смеси отдельных, достаточно гибких и пластифицированных волокон с разной степенью фибриллированности и мелкой фракции, образовавшейся в процессе физической обработки древесины.

По ультраструктуре древесная масса коренным образом отличается от целлюлозы [17]. Производство древесной массы на дефибрерах по существу не является чисто механическим процессом, поскольку он сопровождается снижением жесткости волокон, увеличением количества функциональных групп, уменьшением содержания гемицеллюлоз. Количество органических веществ, переходящих в раствор, составляет 1,5–2,5%.

Таким образом, наряду со сложными физическими процессами при дефибрировании имеют место физико-химические и химические

процессы. Однако основной операцией при получении массы является механическое вырывание зернами дефибрерного камня недостаточно пластифицированных волокон. В результате образуется неоднородная и непрочная масса, которая характеризуется содержанием до 50% мелкой фракции, состоящей из коротких клеток сердцевинных лучей, тонких лентообразных ламелл и хлопьев. Наиболее крупная фракция (около 30%) представлена незначительно фибриллированными волокнами, покрытыми лигнином и гемицеллюлозами [16]. Остальная масса – это более разработанные волокна и части волокон с частично вскрытым наружным слоем вторичной оболочки.

При производстве РДМ в процессе размола между дисками рафинера из-за высокой температуры и давления происходит пластификация лигнина и гемицеллюлоз. В связи с этим разрушение клеточных оболочек в поперечном направлении уменьшается с 50 до 10%, а разделение волокон по межклеточному слою увеличивается. Возрастает доля длинного волокна в РДМ по сравнению с ДДМ, причем имеет место частичная их фибрилляция. Для более тонких и узких волокон средней фракции в результате размола наблюдается лишь частичное вскрытие среднего слоя вторичной оболочки. Содержание мелкого волокна снижается незначительно, однако по сравнению с ДДМ средний слой вторичной оболочки этого волокна частично фибриллирован.

В процессе производства ТММ благодаря более глубокому термическому размягчению целлюлозных фибрилл и лигноуглеводного комплекса отделение волокна происходит главным образом по границам наружного слоя вторичной стенки. В связи с этим содержание длинных неповрежденных волокон в массе по сравнению с ДДМ возрастает. Готовый волокнистый полуфабрикат отличается высоким содержанием хорошо фибриллированных и эластичных волокон длинноволокнистой фракции, что обеспечивает высокие показатели механической прочности [18, 19].

При производстве ХТММ благодаря химической обработке и, следовательно, еще большому, чем в случае ТММ, разрушению лигноуглеводного комплекса количество длинных волокон возрастает с 30 до 50%. В этом случае волокна приобретают необходимую гибкость и фибриллированность для создания необходимых межволоконных связей [2].

Мелкие фракции ТММ и ХТММ имеют более высокую (почти в 4 раза) прочность связи, чем соответствующие фракции ДДМ, в то время как у длинноволокнистых фракций ТММ прочность связи на 15–20% ниже, чем у ДДМ и значительно ниже, чем у ХТММ [20]. Определение проницаемости полуфабрикатов высокого

выхода и их отдельных фракций позволяет сделать вывод, что неудовлетворительные бумагообразующие свойства длинноволокнистых фракций ТММ и более высокие свойства тех же фракций ХТММ объясняются скорее гибкостью и конформационной способностью волокон, чем различиями в удельной площади поверхности. Оптические и электронно-микроскопические исследования фракций с различной длиной волокон показывают, что ТММ содержит в 1,5–2,0 раза больше гибких, неповрежденных волокон, чем ДДМ. В противоположность ТММ, длинноволокнистые фракции ХТММ обладают более высокой конформационной способностью [2].

По мере уменьшения выхода полуфабриката из древесины содержание в нем длинных волокон увеличивается и сокращается доля средних и мелких волокон. В соответствии с этим улучшаются прочностные показатели полуфабрикатов и ухудшаются их оптические свойства. В полуфабрикатах, производимых путем рафинирования (РММ, ТММ, ХТММ), увеличение количества длинных волокон (до 25, 3 и 44% соответственно) по сравнению с 21%-ным их содержанием в ДДМ происходит благодаря сокращению средней фракции. Содержание мелкого волокна в них остается в 4–10 раз выше, чем в целлюлозах [6].

Фракционный состав полуфабрикатов высокого выхода существенным образом зависит от породы древесины и садкости массы [21]. С увеличением садкости массы доля длинных волокон во всех типах масс высокого выхода возрастает. Для ХТММ из еловой древесины этот показатель при садкости 600 мл. кан. ст. (около 60%) приближается к показателю сульфитной лиственной целлюлозы и весьма близок к показателю сульфатной целлюлозы из лиственной древесины. Содержание средней фракции (50–200 меш.) при росте садкости хвойной ХТММ уменьшается более значительно, чем содержание мелочи (–/200 меш.).

В ХТММ из осиновой древесины содержание длинного волокна незначительно, причем оно ниже, чем у еловых ТММ и ДДМ. Преобладающей в этом виде массы является фракция 50–200 меш. Содержание мелкого волокна (–/200 меш.) находится на уровне ХТММ из хвойной древесины. При повышении садкости осиновой ХТММ с 200 до 600 мл. кан. ст. его количество практически не меняется. Изменение фракционного состава происходит из-за незначительного увеличения доли длинного волокна и некоторого снижения мелочи [21].

В то же время любой волокнистый полуфабрикат является промежуточным продуктом, который в результате переработки должен превратиться в конечное изделие с определенными потребительскими свойствами. Поэтому бумага или картон должны обладать двойной комби-

нацией разноплановых свойств, которые, во-первых, призваны обеспечить превращение их в конкретный продукт, а во-вторых, придать определенные функциональные свойства готовому изделию [11].

Полуфабрикаты высокого выхода из-за их относительно низкой стоимости представляют научный и практический интерес прежде всего для таких массовых видов продукции, как бумага для печати и письма, санитарно-гигиеническая бумага, картон для производства транспортной и потребительской тары.

Одним из крупных недостатков ДДМ и РДМ является значительное содержание в составе его фракций костры, представляющей неразработанные пучки волокон. В ТММ, ХТММ, ХММ костра в основном отсутствует при садкости несортированной массы 100 мл. кан. ст. и достигает 1% при садкости 300 мл. кан. ст. В ХТММ, получаемой с расходом 2,7–3,0% сульфита натрия, костры вообще не содержится до садкости 500 мл. кан. ст.

Следовательно, чтобы при получении нецеллюлозных волокнистых полуфабрикатов устранить или свести к минимуму этот недостаток, необходимо производить химическую обработку древесины реагентами, обладающими высокой активностью по отношению к ее лигноуглеводному комплексу и повышающими бумагообразующие свойства древесных волокон [22].

Закключение. Проведенный анализ научно-технической литературы показал, что наиболее перспективным волокнистым полуфабрикатом для производства бумаги и картона является ХТММ, так как обладает всеми необходимыми свойствами, важными для получения качественной продукции при ее относительно низкой стоимости.

Литература

1. Непенин, Ю. Н. Современные полуфабрикаты высокого выхода для производства печатных видов бумаги / Ю. Н. Непенин, В. А. Жалина, С. С. Пузырев. – М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1986. – Вып. 8. – 48 с. (Обзорная информация / Целлюлоза, бумага и картон).
2. Шамко, В. Е. Полуфабрикаты высокого выхода / В. Е. Шамко. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 320 с.
3. Непенин, Ю. Н. Состояние и тенденции развития производства товарных полуфабрикатов в мире / Ю. Н. Непенин, В. А. Жалина. – М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1992. – Вып. 15. – 2 с. (Экспресс-информ. / Целлюлоза, бумага и картон).
4. Коптев, В. М. Производство и торговля волокнистыми полуфабрикатами в отдельных странах / В. М. Коптев, А. П. Саскин, В. Н. Чеблуков // Целлюлоза, бумага, картон. – 1991. – № 11. – С. 21–24.
5. Пузырев, С. С. Древесное сырье – определяющий фактор качества механической массы /

- С. С. Пузырев // Целлюлозно-бумажное машиностроение. Сер. ХМ-8. – М.: ЦИНТИХимНефтеМаш. – Вып. 2. – 1990. – 50 с.
6. Полуфабрикаты высокого выхода из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.] // Целлюлоза, бумага, картон. – 1982. – № 5. – С. 20.
7. Tiikkaja, E. Fibre dimensions: their effect on paper properties and required measuring accuracy / E. Tiikkaja // Paperi ja Puu. – 1999. – Vol. 105, № 12. – P. 386–388.
8. Reme, P. A. Quantitative assessment of mechanical fibre dimensions during defibration and fibre development / P. A. Reme, T. Helle // Journal of Pulp and Paper Science. – 2001. – Vol. 27, № 1. – P. 1–7.
9. Косозубова, Г. М. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон: атлас / Г. М. Косозубова, Н. П. Зотова-Спановская. – Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1986. – 150 с.
10. Зорина, Р. И. Влияние термомеханической обработки на физико-механические показатели и структуру еловой древесной массы / Р. И. Зорина, Ю. А. Поляков, М. И. Чудаков // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 35–37.
11. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1991. – 456 с.
12. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 136 с.
13. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / З. Е. Брянцева [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 232 с.
14. Иванов, М. А. Химия древесины / М. А. Иванов; под ред. М. А. Иванова. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 400 с.
15. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.
16. Гемичеселлюлозы / М. С. Дудкин [и др.]. – Рига: Зинатне, 1991. – 488 с.
17. Зотова-Спановская, Н. П. Атлас ультраструктуры древесных полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги / Н. П. Зотова-Спановская; под ред. Н. П. Зотовой-Спановской. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 232 с.
18. Чудаков, М. И. Исследование процесса получения ТММ из осиновой древесины методом «сжатие – сдвиг» / М. И. Чудаков, С. Г. Аким, В. Н. Виноградов // Химия древесины. – 1989. – № 5. – С. 43–46.
19. Хитрова, Т. А. Исследование свойств отечественных полуфабрикатов сверхвысокого выхода / Т. А. Хитрова, С. С. Пузырев, Т. А. Семенова // Межвуз. сб. науч. работ. Сер. Химия и технология волокнистых полуфабрикатов. – Л.: ЛТА, 1984. – Вып. 4. – С. 78.
20. Левина, Р. Р. Исследование тонкой фракции химико-термомеханической древесной массы из осины / Р. Р. Левина, З. Е. Брянцева, М. И. Чудаков // Химия древесины. – 1987. – № 6. – С. 74–78.
21. Комаров, В. И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов / В. И. Комаров. – Архангельск, 2002. – 440 с.
22. Дулькин, Д. А. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола / Д. А. Дулькин, Л. А. Блинова, О. И. Блинушова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 75–83.