

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ВЕСТНИК

Санкт-Петербургского
государственного университета
технологии и дизайна



Серия 1

Естественные
и технические науки

№ 2/2021

Е. Г. Смирнова¹, Е. М. Лоцманова², Е. С. Быстрова²¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186 РФ, Санкт-Петербург, Большая Морская, 18² Федеральный центр консервации библиотечных фондов РНБ
191069 РФ, Санкт-Петербург, Садовая, 18

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К СТАРЕНИЮ БУМАГИ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДРЕВЕСИНЫ ЭВКАЛИПТА

© Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, Е. С. Быстрова, 2021

Исследована устойчивость к искусственному старению образцов бумаги из целлюлозы древесины эвкалипта плантационного выращивания. Применены два способа искусственного старения: тепло-влажное и световое. Установлено, что по завершении как тепло-влажного, так и светового старения образцы бумаги из целлюлозы эвкалипта и лиственной целлюлозы марки ЛС-1 теряют более 95% прочности на излом и более 27% прочности на разрыв. Содержание альдегидных групп в образцах бумаги в процессе тепло-влажного старения растёт и к 30 суткам составляет 0,46–0,47% для обоих образцов. Световое старение оказывает на бумагу большее воздействие. Так, количество альдегидных групп у образцов бумаги из лиственной целлюлозы к 10 часам возрастает до 0,66%, из эвкалиптовой — до 0,56%. Образцы бумаги из эвкалиптовой целлюлозы показали большую устойчивость к световому старению, чем образцы бумаги из лиственной целлюлозы марки ЛС-1.

Ключевые слова: целлюлоза лиственная, целлюлоза из древесины эвкалипта, световое старение, тепло-влажное старение, механическая прочность, карбоксильные группы, карбонильные группы.

Введение

В конце XX века в мире преобладали мощности по производству хвойной целлюлозы. Внедрение современных технологий в производство бумаги позволило сместить баланс в пользу лиственной целлюлозы как более экономичного сырья. Основные производственные мощности по получению лиственной целлюлозы находятся в настоящее время в странах Азии и Латинской Америки, где используется древесина эвкалипта плантационного выращивания. Последние несколько лет безусловным лидером на рынке офисной бумаги премиум-класса является бумага, изготовленная из **эвкалиптовой целлюлозы**. Целлюлоза из древесины эвкалипта активно используется бумажными фабриками России, Беларуси и др. стран для получения бумаги для печати [1], [2]. Документы на бумаге для печати и офисной техники неизбежно поступают в библиотечные и архивные фонды, поэтому исследование устойчивости бумаги из целлюлозы древесины эвкалипта к старению является актуальной и своевременной задачей.

Объекты исследования и методы

Объектами исследования служили лабораторные образцы бумаги, полученные из 100% целлюлозы из древесины эвкалипта плантационного выращивания производства компании Suzano марки TFP (Бразилия) и из 100% целлюлозы из лиственных пород древесины марки ЛС-1 (Россия, Архангельский ЦБК). Целлюлозу подвергали размолу в мельнице ЦРА до $30 \pm 2^\circ$ ШП по стандарту ISO 5264–3, образцы бумаги изготавливали на аппарате Рапид — Кетген по стандарту ISO 5269–2.

Образцы бумаги подвергали искусственному тепло-влажному старению в течение 30 суток в камере Binder по ISO 5630–3:1996 и световому старению в течение 10 ч под воздействием ультрафиолетовой лампы ДРТ-1000 (дуговой, ртутной, высокого давления) мощностью 120 Вт.

Сопrotивление бумаги разрыву определяли по ГОСТ ИСО 1924-1-96, сопротивление излому — по ГОСТ 13525–2. Альдегидные группы в образцах бумаги определяли фотоколориметрическим методом по Саболксу [4]. Величину pH бумаги измеряли плоским электродом (Mettler Toledo Lot 403 — M8 — S7/120 refill 9811), присоединённым к датчику pH — метра (Knick Mikroprozessor — pH — Meter 763), позволяющим определять pH раствора в одной капле воды.

Результаты и обсуждение

Одним из показателей механической прочности, наиболее чувствительным при старении бумаги, является показатель сопротивления бумаги излому [3]. Изначально образцы бумаги из эвкалиптовой целлюлозы (ЭЦ) имели более низкий показатель сопротивления излому по сравнению с образцами бумаги из лиственной целлюлозы (ЛЦ), что обуславливает меньшие значения показателя в процессе старения (рис. 1 а, б).

Как видно на рис. 1а, в процессе тепло-влажного старения происходит плавное снижение показателя сопротивления излому у обоих образцов бумаги. Но в то же время видно, что образцы из ЭЦ имеют меньшее сопротивление излому, чем образцы бумаги из ЛЦ. К 30 суткам старения показатель сопротивления излому бумаги из ЛЦ более чем в 2 раза выше, чем у бумаги из ЭЦ (31 и 14 ч. д. п. соответственно).

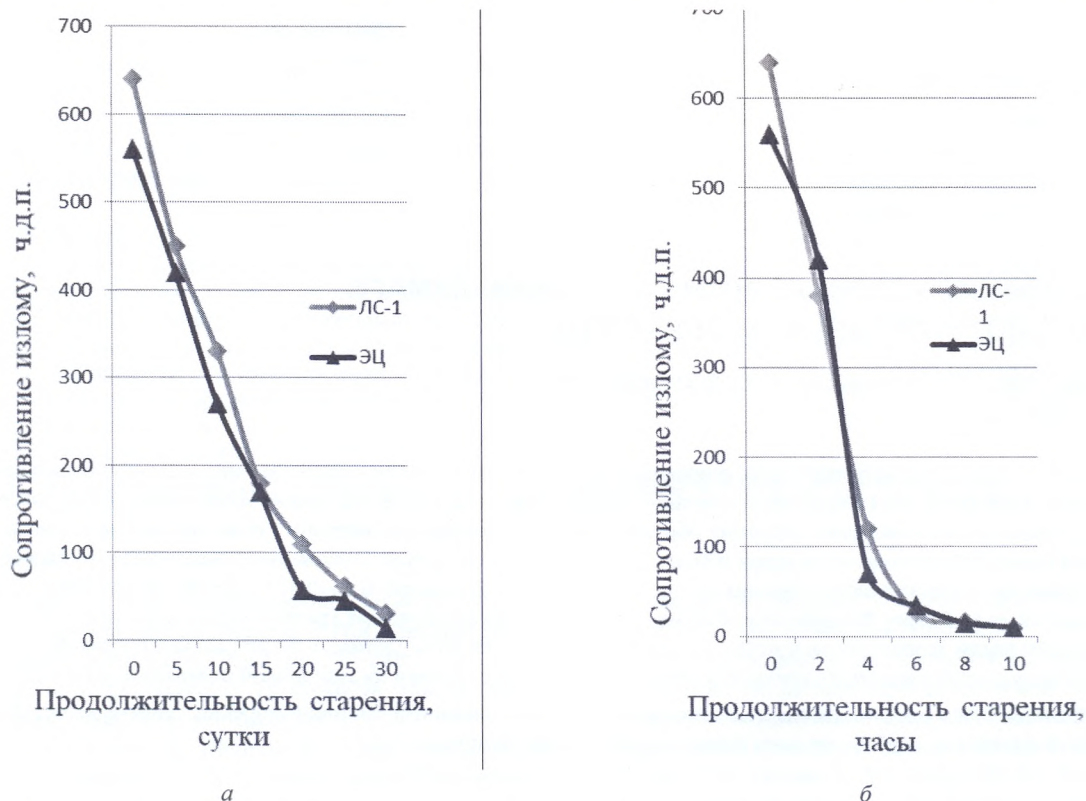


Рис. 1. Зависимость сопротивления излому образцов бумаги от продолжительности: а) тепло-влажного старения, б) светового старения

Таблица 1. Зависимость разрывной длины образцов бумаги от продолжительности искусственного старения

Тепло-влажное старение			Световое старение		
Продолжительность, сут	Разрывная длина, м		Продолжительность, ч	Разрывная длина, м	
	Образцы из ЛЦ	Образцы из ЭЦ		Образцы из ЛЦ	Образцы из ЭЦ
0	6800	6700	0	6800	6700
5	6800	6700	2	6200	6000
10	6500	6300	4	6000	5800
15	6300	6200	6	5900	5700
20	6400	6200	8	5500	5300
25	6500	6400	10	4800	4900
30	6000	6000	-	-	-

При световом старении (рис. 1 б) зависимость снижения показателя сопротивления излому одинакова для обоих образцов бумаги. За первые 6 часов воздействия света происходит резкое снижение сопротивления излому бумаги и практически полная потеря прочности (более 90%), при этом оба образца имеют одинаковую остаточную прочность на излом.

При старении образцов бумаги происходит снижение показателя разрывной длины (табл. 1). Несмотря на то, что разрывная длина бумаги из ЛЦ была изначально выше, чем бумаги из ЭЦ (6800 м против 6700 м), к 30 суткам тепло-влажного старения этот показатель у обоих образцов составляет 6000 м. Таким образом, разрывная длина образца бумаги из ЛЦ снижается на 12%, а бумаги из ЭЦ на 10%.

В процессе светового старения происходит более существенное снижение разрывной длины бумаги. У образца бумаги из ЛЦ после 10 часов светового ста-

рения она снижается до 4800 м (на 29%), а у образца бумаги из ЭЦ — до 4900 (на 27%).

Природная целлюлоза характеризуется незначительным содержанием карбонильных групп. В процессах варки и отбеливания увеличивается число концевых альдегидных групп и появляются неконцевые альдегидные группы. Это обусловлено гидролитической и окислительной деструкцией макромолекул целлюлозы и окислением спиртовых групп.

При гидролитической деструкции целлюлозы в месте разрыва 4-й гликозидной связи глюкопиранозного звена макромолекулы возникает восстанавливающая альдегидная группа. При окислении спиртовых групп могут возникать самые разнообразные группы: карбонильные, карбоксильные, diketонные. Окислительные процессы, протекающие в целлюлозе, приводят к повышению кислотности. Увеличение в макромолекуле числа карбонильных и карбок-

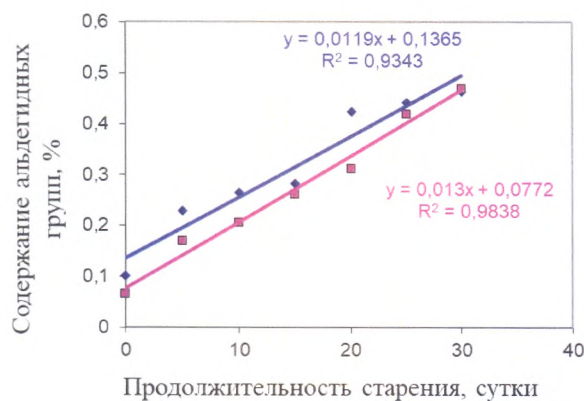


Рис. 2. Зависимость изменения содержания альдегидных групп в образцах бумаги при тепло-влажном старении: 1 — образец бумаги из ЛЦ; 2 — образец бумаги из ЭЦ

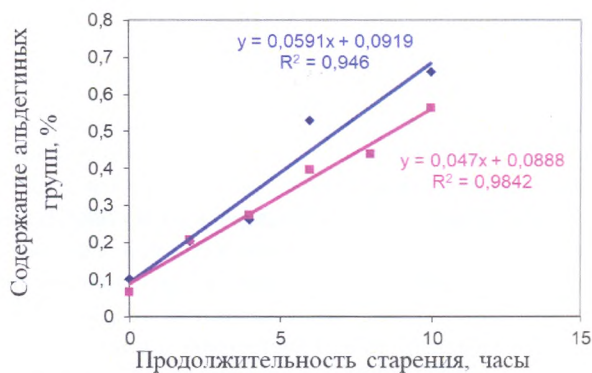


Рис. 3. Зависимость изменения содержания альдегидных групп в образцах бумаги при световом старении: 1 — образец бумаги из ЛЦ; 2 — образец бумаги из ЭЦ

сильных групп приводит к изменению химических и физико-химических свойств целлюлозы [4].

Метод определения альдегидных групп по Саболксу основан на восстановлении ими хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия с образованием красного красителя формазана, который определяют фотокolorиметрически. Этот метод дает достаточно точные и хорошо воспроизводимые результаты и позволяет определять очень малые количества альдегидных групп (рис. 2, 3). Определение функциональных групп имеет важное значение для характеристики степени деструкции и химических изменений целлюлозы.

Содержание альдегидных групп в образцах бумаги из ЛЦ изначально выше, чем в образцах из ЭЦ (0,102% и 0,066% соответственно). В процессе тепло-влажного старения содержание альдегидных групп в образцах бумаги возрастает и к 30 суткам составляет 0,46–0,47% для обоих образцов (рис. 2).

Световое старение оказывает на бумагу большее воздействие. Так, содержание альдегидных групп у образцов бумаги из ЛЦ к 10 часам возрастает до 0,66%, из ЭЦ — до 0,56% (рис. 3).

Линии тренда анализируемых показателей описываются линейными уравнениями. Коэффициенты достоверности аппроксимации R^2 составляют 0,94–0,99, что говорит о высокой степени соответствия трендовой модели исходным данным.

Повышенная кислотность бумаги является одним из основных факторов, способствующих ускоренному старению бумаги. Значения pH бумаги определяли неразрушающим методом (табл. 2). Водородный показатель у образцов бумаги из ЛЦ и ЭЦ находится в пределах 5,6 и 5,7. В процессе искусственного старения значение водородного показателя смещается в кислую область, снижаясь при тепло-влажном старении до 4,3 и 4,5, при световом до 4,7 и 4,8 соответственно для ЛЦ и ЭЦ.

Выводы

— в целом можно констатировать, что по завершении тепло-влажного и светового старения оба образца теряют более 95% прочности на излом и более 27% прочности на разрыв. Полученные значения свидетельствуют о высокой стабильности показателя прочности на разрыв;

— механизм снижения показателей механической прочности различен при разных способах старения образцов бумаги. Так, при тепло-влажном старении значение показателя сопротивления излому снижается равномерно на протяжении всего периода старения, при световом старении наблюдается резкое снижение показателя сопротивления излому впервые 4 часа, после чего показатель практически не меняется. К 30 суткам тепло-влажного старения показатель сопротивления излому бумаги из лиственной целлюлозы более чем в 2 раза

Таблица 2. Значение pH образцов бумаги в процессе искусственного старения

Тепло-влажное старение			Световое старение		
Продолжительность, сутки	pH		Продолжительность, часы	pH	
	Образцы из ЛЦ	Образцы из ЭЦ		Образцы из ЛЦ	Образцы из ЭЦ
0	5,6	5,7	0	5,6	5,7
5	5,3	5,3	2	5,4	5,1
10	5,0	5,0	4	5,4	5,0
15	4,8	4,7	6	4,9	4,9
20	4,6	4,6	8	4,8	4,9
25	4,3	4,6	10	4,7	4,8
30	4,3	4,5	-	-	-

выше, чем у бумаги из эвкалиптовой целлюлозы. После 6 часов светового старения образцы имеют примерно одинаковые значения показателя сопротивления излому;

— по химическим показателям эвкалиптовая целлюлоза в образцах бумаги несколько более стабильна в процессе искусственного старения, чем лиственная. В процессе тепло-влажного старения содержание альдегидных групп в образцах бумаги растет и к 30 суткам составляет 0,46–0,47% для обоих образцов. Световое старение оказывает на содержание альдегидных групп большее воздействие. Так, содержание альдегидных групп у образцов бумаги из лиственной целлюлозы к 10 часам возрастает до 0,66%, из эвкалиптовой — до 0,56%.

Список литературы

1. Соловьева Т. В., Кашин А. Н. Исследование размола сульфатной беленой целлюлозы из эвкалипта // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия «Химия, технология органических веществ и биотехнология». 2008. № 4. С. 270–274.
2. Андриевская Л. В., Глушкова Т. Г., Коптюк Л. А. Эвкалиптовая целлюлоза как альтернативное сырье в производстве бумаги // Товары и рынки. 2015. № 1. С. 142–148.
3. Фляте Д. М. Свойства бумаги. М.: Лесная промышленность, 1976. 648 с.
4. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

E. G. Smirnova¹, E. M. Lotsmanova², E. S. Bystrova²

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design
191186 Russia, Saint Petersburg, Bolshaya Morskaya str., 18

²Federal Documents Conservation Center Nation Library of Russia
191069 Russia, St. Petersburg, Sadovaya str., 18

STUDY OF THE AGING RESISTANCE OF PAPER MADE OF PULP WOOD EUCALYPTUS

The resistance to artificial aging of paper samples made of pulp from plantation-grown eucalyptus wood is investigated. Two methods of artificial aging are applied: heat-wet and light. It was found that upon completion of both heat-wet and light aging, samples of paper made of eucalyptus pulp and leaf pulp of the LS-1 brand lose more than 95% of the fracture strength, and more than 27% of the tensile strength. The content of aldehyde groups in the paper samples increases during the heat-wet aging process and by 30 days is 0.46–0.47% for both samples. Light aging has a greater impact on the paper. Thus, the number of aldehyde groups in the samples of paper from leaf pulp increases to 0.66% by 10 o'clock, from eucalyptus — to 0.56%. eucalyptus pulp paper samples showed greater resistance to light aging than LS-1 leaf pulp paper samples.

Keywords: deciduous pulp, eucalyptus wood pulp, light aging, heat-wet aging, mechanical strength, carboxyl groups, carbonyl groups.

References

1. Solov'eva T. V., Kashin A. N. Investigation of the grinding of bleached sulfate cellulose from eucalyptus// Proceedings of the Belarusian State Technological University. Series Chemistry, technology of organic substances and Biotechnology. 2008. No 4. pp. 270–274 (in Rus.).
2. Andrievskaya L. V., Glushkova T. G., Kostyuk L. A. Eucalyptus cellulose as an alternative raw material in paper production// Goods and markets. 2015. No 1. pp. 142–148 (in Rus.).
3. Flate D. M. Properties of paper. M.: Forest industry, 1976. 648 p.
4. Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ekologiya, 1991. 320 p. (in Rus.).