

Т. Н. Манахова, Я. В. Казаков, О. С. Михайлова

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕФОРМАТИВНОСТИ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ ХИМИЧЕСКОГО И МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Ключевые слова: сульфатная целлюлоза, волокна, прочность, деформативность, зависимость «напряжение-деформация».

Представлены количественные закономерности изменения свойств волокна и деформационного поведения при растяжении лабораторных образцов сульфатной хвойной небеленой целлюлозы при изменении степени химического (при делигнификации) и механического (при размоле) воздействия. Экспериментально подтверждено, что полный комплекс структурно-морфологических характеристик, определяемых на автоматическом анализаторе волокна, имеет высокий потенциал для прогнозирования поведения сульфатной хвойной небеленой целлюлозы при растяжении

Keywords: Kraft pulp, fibers, strength, deformations, stress-strain dependence.

Quantitative regularities of the changes of fiber properties and deformation behavior in tension of laboratory samples of unbleached kraft softwood pulp by varying the amount of the chemical (in the delignification) and mechanical (in the refining process) treatment is investigated. Experimentally confirmed that the full range of structural and morphological characteristics determined by the automatic analyzer fiber has a high potential to predict the tensile behavior of unbleached softwood kraft pulp

Введение

Хвойная сульфатная небеленая целлюлоза – это наиболее прочный длиноволокнистый полуфабрикат, обладающий повышенными механическими свойствами [1, 2, 3], что делает ее незаменимой при производстве бумаги и картона, которые должны обладать высокими характеристиками деформативности и прочности.

Деформация и разрушение под действием приложенных сил – основные явления, определяющие механическое поведение материала [2]. Поведение бумаги и картона при их производстве, переработке и применении зависит от их физико-механических свойств, обусловленных структурой материала, которая в свою очередь, определяется сложным и многофакторным технологическим режимом изготовления. Получение бумаги и картона высокого качества при высоких скоростях оборудования и минимальных затратах требует знаний о деформационных и прочностных свойствах материала и умения управлять ими [3, 4, 5].

Процессы производства целлюлозы и бумаги неизбежно приводят к химической деструкции стенки волокна и механическим повреждениям.

В процессе получения полуфабриката степень деструкции волокна при химическом воздействии определяется избирательностью варочного процесса, и снижением степени полимеризации целлюлозы, сопровождающего извлечение лигнина и части гемицеллюлоз.

В процессе производства бумаги и картона целлюлозные волокна подвергаются интенсивному гидромеханическому воздействию – размолу, цель которого – достижение заданного состояния разрабатки поверхности волокон для обеспечения образования межволоконных связей и формирования структуры бумаги. Данный процесс контролируется по способности к водоотдаче и количественно характеризуется степенью помола [1, 6].

Экспериментальная часть

Для оценки изменения характеристик деформативности в зависимости от степени химического и механического воздействия был проведен эксперимент, в котором использованы промышленные образцы хвойной сульфатной небеленой целлюлозы с различным содержанием лигнина (число Каппа (ЧК) 25,9...51,4), отобранные в различный период времени на одном из предприятий Северо-Западного региона России. Проанализировано изменение свойств этих образцов при размоле на мельнице Йокро от 5 минут (14-17°ШР) до степени помола (СП) 40°ШР.

Важнейшим потребительским свойством любых видов бумаги картона является деформативность при приложении растягивающей нагрузки. На значения деформационных и прочностных характеристик целлюлозно-бумажного материала оказывает влияние его структура, которая в свою очередь формируется из волокон, подвергнутых химической и механической обработке с целью придания им требуемых свойств. Следовательно, свойства волокон определяют свойства структуры материала [6].

Для изучения свойств волокна в настоящее время применяются современные анализаторы волокна, которые позволяют в автоматическом режиме провести измерения и получить гистограммы распределения длины, ширины, кривизны волокон, числа изломов на волокне, угла излома, длины сегмента, а так же доли мелочи [7, 8].

В лаборатории инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета для проведения расширенного анализа свойств целлюлозных волокон используется прибор L&W Fiber Tester, с помощью которого оценивают следующие характеристики волокон:

– средняя длина волокон l_{cp} , мм;

- средняя ширина волокон в образце b , мкм;
- средний фактор формы волокон в образце f (частное от деления проекции длины на фактическую длину), характеризует их кривизну;
- средний угол излома u (среднее значение всех измеренных изломов), °;
- среднее число изломов на одно волокно n ;
- доля мелочи (по длине) в образце m (процент волокон с длиной меньше 0,2 мм относительно числа волокон с длиной более 0,2 мм);
- доля волокон в классах длины, мм;
- средняя грубость волокон, мг;
- среднее число изломов на 1 мм длины волокна;
- средняя длина одного сегмента, мм.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты измерения на автоматическом анализаторе L&W FiberTester структурно-морфологических характеристик волокна образцов с разным числом Каппа в процессе размола. Из представленных данных следует, что изменение степени как химического (в процессе делигнификации), так и механического (в процессе размола) воздействия приводит к изменению структурно-морфологических характеристик волокон.

С увеличением степени механической разработки волокон для образцов с разным числом Каппа происходит закономерное снижение средней длины волокна, что является следствием происходящей в процессе размола не только фибрилляции, но и рубки волокна, при этом степень снижения зависит от содержания остаточного лигнина. Наиболее резкое снижение длины волокна наблюдается у образцов с низким содержанием лигнина со степенью делигнификации 25,9 ед. Каппа, что связано более сильным ослаблением клеточной стенки в процессе химического и механического воздействия на целлюлозу. В наименьшей степени снижение средней длины волокна происходит у образцов со степенью делигнификации 44,7 и 51,4 Каппа.

Однако отсутствует линейная зависимость между степенью делигнификации и средней длиной волокна, что, по-видимому, связано как с непостоянством качества щепы, так и различным соотношением сопротивляемости поверхности волокна к фибрилляции и стенки волокна к рубке в процессе размола до заданного состояния поверхности волокна.

Так же с увеличением степени механической разработки происходит увеличение средней ширины волокна, что связано со сплющиванием и набуханием волокна при более длительном механическом воздействии на него.

Средний фактор формы образцов с числом Каппа от 30,0 до 51,4 с увеличением степени помола уменьшается в среднем 1-2 %, это связано с тем, что в процессе размола волокна становятся более изогнутыми.

У образца с числом Каппа 25,9, наоборот, с увеличением степени помола происходит увеличение значения фактора формы, что связано с более резким снижением средней длины за счет обрывов

изогнутых фрагментов волокна. Значение среднего угла излома и средней длины сегмента с увеличением степени помола уменьшаются за счет уменьшения средней длины волокна. Средняя доля мелочи с увеличением степени помола для всех образцов закономерно увеличивается.

Таблица 1 – Структурно-морфологические характеристики волокон сульфатной хвойной небеленой целлюлозы

ЧК	СП, °ШР	$l_{ср}$, мм	b , мкм	f , %	u , °	n , шт	m , %
25,9	17	2,34	28,8	85,0	58,1	0,72	4,53
	20	2,23	29,7	85,4	55,8	0,75	4,87
	25	2,21	30,4	85,6	56,7	0,69	4,77
	30	2,09	30,8	86,0	55,4	0,67	5,23
	40	2,07	31,1	86,6	55,3	0,59	5,17
30,0	15	2,48	29,8	86,0	58,1	0,66	4,67
	20	2,39	31,2	85,5	57,8	0,63	4,87
	25	2,29	31,5	85,8	56,5	0,64	4,87
	30	2,25	31,8	85,7	56,2	0,66	4,93
	40	2,18	32,3	84,5	56,1	0,73	5,07
35,2	16	2,39	30,4	86,5	56,8	0,63	4,43
	20	2,35	30,7	85,8	57,1	0,68	4,50
	25	2,29	31,8	84,9	57,2	0,76	4,60
	30	2,28	32,2	84,6	57,3	0,77	4,55
	40	2,24	32,4	84,4	56,8	0,80	4,50
40,3	17	2,10	28,6	88,7	56,9	0,48	4,63
	20	2,05	29,3	88,2	55,8	0,50	4,70
	25	2,04	29,6	87,4	56,5	0,54	5,05
	30	2,03	29,9	87,7	55,9	0,51	5,10
	40	1,96	30,5	85,7	55,6	0,54	5,23
44,7	16	1,95	27,7	79,0	54,6	0,37	5,90
	20	1,91	28,0	79,0	54,1	0,41	6,47
	25	1,90	29,2	79,6	53,1	0,35	6,43
	30	1,89	29,5	79,2	53,1	0,40	6,53
	40	1,88	29,8	78,1	53,8	0,41	6,13
51,4	14	2,05	28,7	83,2	53,5	0,21	5,30
	20	2,02	30,0	82,5	53,9	0,27	5,33
	25	1,97	30,4	82,2	53,4	0,24	5,50
	30	1,97	30,7	81,4	53,6	0,26	5,70
	40	1,95	31,0	80,5	53,2	0,29	5,47

Для последующих механических испытаний, на листоотливном аппарате «РАПИД–Кетен» RK-3A KW были изготовлены лабораторные образцы с массой метра квадратного 75 г. Перед испытанием образцы подвергали кондиционированию согласно ГОСТ 13523–78, при температуре $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(50 \pm 2)\%$.

Прочностные характеристики образцов целлюлозы определяли по ГОСТ [9] на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину TC 101 – 0,5 (г. Иваново) и ПЭВМ. Определение деформационных свойств материалов проводили по методикам, разработанным на кафедре технологии ЦБП САФУ, с получением индикаторной диаграммы «нагрузка – удлинение» ($\langle F-\Delta l \rangle$) и зависимости «напряжение-деформация» ($\langle \sigma - \varepsilon \rangle$). Кривая зависимости $\langle \sigma - \varepsilon \rangle$ позволяет оценить сам процесс деформирования и является интегральной характеристикой механических свойств. Математи-

ческую обработку результатов проводили по методике [10] с применением программного обеспечения [11].

На рис. 1 – 2 представлены кривые «напряжение – деформация» для образцов целлюлозы с различной степенью помола и делигнификации.

Влияние размола представлено на рис.1.

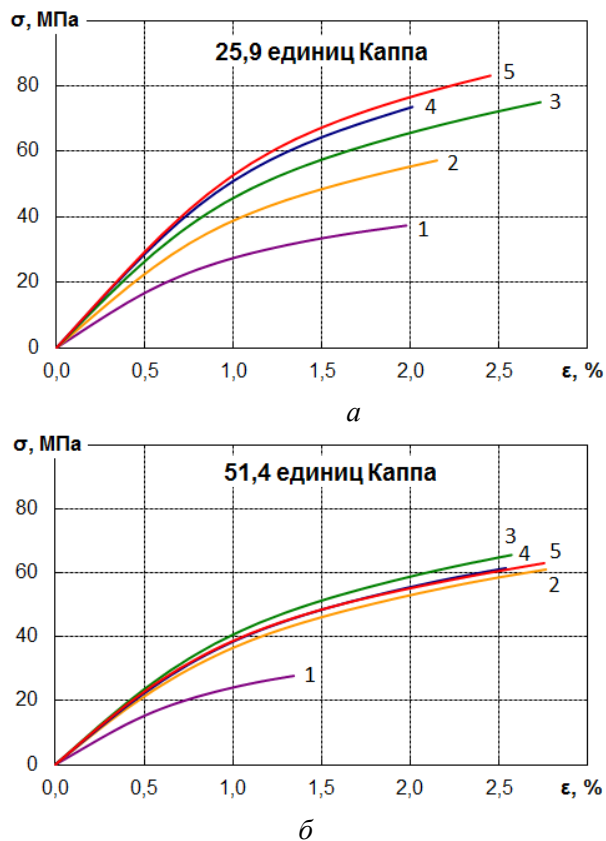


Рис. 1 – Влияние размола на ход кривых «напряжение – деформация» образцов сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различным содержанием остаточного лигнина: а – 25,9 ед. Каппа; б – 51,4 ед. Каппа; 1 – 14-17°ШР; 2 – 20°ШР; 3 – 25°ШР; 4 – 30°ШР; 5 – 40°ШР

Для целлюлозы с низким содержанием лигнина (рис.1, а) с увеличением степени помола изменяется ход кривой «напряжение – деформация», что связано с фибрированием волокон в процессе размола, а, следовательно, и лучшим сцеплением волокон между собой. Однако, у образца со степенью помола 30°ШР наблюдается значение деформации разрушения (ϵ_p) несколько ниже (по сравнению с образцами со степенью помола 25 и 40°ШР), что вероятно связано с повышенным содержанием мелочи в образце.

У целлюлозы с повышенным содержанием лигнина (рис.1, б) существенная разница есть лишь между слабо размолотым образцом (5 минут размола) и более сильно разработанными образцами. Это связано с более длительным механическим воздействием для достижения заданной степени помола волокон, поверхность которых защищена лигнином. При этом структурно-морфологические характеристики для жесткой целлюлозы в процессе размола изменяются не значительно.

Влияние степени делигнификации представлено на рис.2. Для слабо размолотых целлюлоз (5 минут размола, рис.2, а) разница в ходе и наклоне кривых «напряжение – деформация» обусловлена, главным образом, влиянием лигнина, содержание которого изменяется от 3,9 до 7,7 %. Наиболее высокие значения разрушающего напряжения (σ_p) и деформации разрушения (ϵ_p) выявлены для образца со степенью делигнификации 25 единиц Каппа. Данный образец содержит меньше мелочи (доля мелочи в образце составляет 4,53 %), а сами волокна достаточно длинные (средняя длина волокна 2,34 мм) и изломанные (число изломов на волокне составляет 0,72 шт). Соответственно из таких волокон формируется более равномерная и плотная структура. Наименьшие значения σ_p и ϵ_p обнаруживаются у образца со степенью делигнификации 51,4 единиц Каппа. Волокна данного образца значительно короче (средняя длина 2,05 мм), они менее изломаны (число изломов на волокно составляет 0,21), но при этом более извитые (фактор формы 83,2 %). Что говорит о жесткости волокон, из которых хуже формируется равномерная структура.

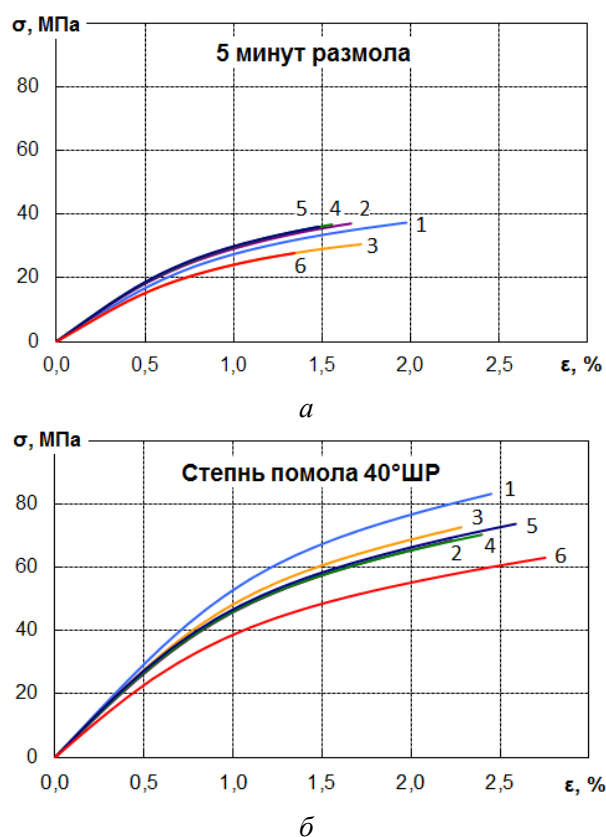


Рис. 2 – Влияние степени делигнификации на ход кривых «напряжение – деформация» образцов сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различной степенью помола: а – 5 минут помола; б – 40°ШР; 1 – 25,9 ед. Каппа; 2 – 30,0 ед. Каппа; 3 – 35,2 ед. Каппа; 4 – 40,3 ед. Каппа; 5 – 44,7 ед. Каппа; 6 – 51,4 ед. Каппа

Для сильно размолотых целлюлоз (рис.2, б) видна существенная разница между кривыми с крайними значениями степени делигнификации (25,9 и 51,4 ед. Каппа). Что также можно объяснить

различной степенью разработки волокна, о которой можно судить по значениям структурно-морфологических характеристик.

При математической обработке кривых зависимости « $\sigma - \epsilon$ » получают комплекс деформационных и прочностных характеристик материала, представленных в таблице 2 (разрывная длина L , жесткость при растяжении S_r , работа разрушения A_p , разрушающее напряжение σ_p , деформация разрушения ϵ_p).

Величины характеристик определяются ходом кривых « $\sigma - \epsilon$ ». Жесткость при растяжении S_r зависит от наклона кривой на начальном участке; прочность при разрыве σ_p – от высоты кривой; деформация разрушения ϵ_p – от длины; работа разрушения является комплексной характеристикой и определяется площадью под кривой, и, соответственно, комплексно характеризует и жесткость, и прочность, и растяжимость. Поэтому ход и наклон кривых зависимости « $\sigma - \epsilon$ » оказывает существенное влияние на значение вышеперечисленных характеристик.

Таблица 2 – Влияние глубины химического и механического воздействия на деформационные и прочностные свойства целлюлозы

ЧК	СП, °ШР	L , м	S_r , кН/м	A_p , мДж	σ_p , МПа	ϵ_p , %
25,9	17	6200	405	81,2	37,3	1,98
	20	8550	487	119,8	57,2	2,15
	25	10850	548	196,8	75,0	2,73
	30	9950	586	134,8	73,6	2,01
	40	10850	555	179,5	83,1	2,45
30,0	15	6000	465	69,2	37,0	1,66
	20	8400	482	124,3	58,5	2,22
	25	9400	538	147,7	68,0	2,30
	30	9450	569	157,0	71,6	2,31
	40	9500	544	149,3	72,6	2,28
35,2	16	5300	413	62,7	30,5	1,72
	20	9050	515	175,3	58,8	2,73
	25	9150	500	159,1	61,5	2,58
	30	8950	546	148,9	65,0	2,36
	40	9650	565	146,8	68,5	2,23
40,3	17	5950	465	61,7	36,7	1,56
	20	9250	535	132,7	64,0	2,19
	25	8900	512	145,5	61,9	2,42
	30	9950	557	173,6	71,5	2,52
	40	9350	555	160,6	70,3	2,40
44,7	16	5800	486	60,2	36,1	1,48
	20	7350	500	117,8	46,8	2,19
	25	9450	564	191,5	63,9	2,70
	30	10500	584	194,1	74,7	2,55
	40	10000	552	175,9	73,7	2,59
51,4	14	5100	411	43,0	27,7	1,34
	20	9200	490	174,9	61,0	2,76
	25	9450	496	160,8	65,5	2,57
	30	8800	472	150,2	61,4	2,54
	40	8800	478	166,7	63,0	2,75

При этом с увеличением содержания остаточного лигнина наблюдается тенденция к снижению значений деформационных и прочностных характери-

стик. В то время как с увеличением степени помола происходит их закономерное возрастание.

Отмеченные изменения характеристик деформативности соответствуют совокупному изменению свойств волокон и степени их разработки. При этом на жесткость при растяжении наибольшее влияние оказывают ширина волокна, фактор формы, доля мелочи; на прочность – средняя длина волокна, ширина, фактор формы и доля мелочи; на деформацию разрушения – длина, число изломов и доля мелочи.

Заключение

На основании выше изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Установлены количественные закономерности, определяющие изменение характеристик деформативности и прочности хвойной сульфатной небеленой целлюлозы в зависимости от свойств волокна, при их варьировании интервале, характерном для процессов получения технической целлюлозы и бумаги.

2. Изменение степени химического и механического воздействия на волокна сульфатной хвойной небеленой целлюлозы избирательно влияет на структурно-морфологические, прочностные и деформационные характеристики.

3. При существовании зависимости между степенью помола и структурно-морфологическими характеристиками волокна, отсутствует линейная зависимость между содержанием лигнина и свойствами сульфатной целлюлозы после размола, что связано с различной сопротивляемостью волокон к фибрилляции и рубке в процессе размола до заданного состояния поверхности волокна.

4. Из исследованного комплекса свойств волокон наибольшее влияние на величины деформационных и прочностных характеристик при растяжении оказывают средняя ширина, фактор формы (кривизна), число изломов на волокно и доля мелочи.

5. Экспериментально подтверждено, что полный комплекс структурно-морфологических характеристик, определяемых на автоматическом анализаторе волокна, имеет высокий потенциал для прогнозирования поведения сульфатной хвойной небеленой целлюлозы при растяжении.

Литература

1. Дж. Кларк, Технология целлюлозы. М: Лесн. пром-ть, 1983. 456 с.
2. В.И. Комаров, Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Изд-во АГТУ, Архангельск, 2002. 440 с.
3. Д.А. Дулькин, В.А. Спиридонов, В.И. Комаров, Л.А. Блинова, Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги картона. Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, 2011. 176 с.
4. А.Ш. Закирова, Д.Ш. Ягофаров, А.В. Канарский, Ю.Д. Сидоров, Вестник Казан. технол. ун-та, № 13, 9, 621 - 625 (2010).

5. *Петров В.А., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Хамматов И. А., Каметова К.Р., Добрынин А.Б.* Вестник Казан. технол. ун-та. №14, 2013 с. 83-85.
6. *Я.В. Казаков*, В сб. Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, 2011. С. 88-95.
7. *Н. Karlsson*, Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorentzen&Werre, 2006. 120 p.
8. *Я.В. Казаков, Т.Н. Манахова*, Целлюлоза. Бумага. Картон. №5, С.34 – 39. (2013).
9. ГОСТ 13525.1-79 Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. – М.: Стандартинформ, 2007.
10. *В.И. Комаров, Я.В. Казаков*, Лесной вестник МГУЛ. № 3 (12), С.52 – 62. (2000).
11. Авт. свид. № 2001610526, *Я.В. Казаков, В.И. Комаров*. Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. (2001).

© **Т. Н. Манахова** – аспирант каф. технологии целлюлозно-бумажного производства, Северный (Арктический) федеральный университет, t.manahova@narfu.ru; **Я. В. Казаков** – канд. тех. наук, доц., зав. каф. технологии целлюлозно-бумажного производства, Северный (Арктический) федеральный университет, j.kazakov@narfu.ru; **О. С. Михайлова** – аспирант каф. ПИМП КНИТУ, olga1.83@mail.ru.