

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 разработки 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 $l_{ср}$, 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 20 25 30 40 2,34 2,23 2,21 2,09 2,07 28,8 29,7 30,4 30,8 31,1 85,0 85,4 85,6 86,0 86,6 58,1 55,8 56,7 55,4 55,3 0,72 0,75 0,69 0,67 0,59 4,53 4,87 4,77 5,23 5,17 30,0 15 20 25 30 40 2,48 2,39 2,29 2,25 2,18 29,8 31,2 31,5 31,8 32,3 86,0 85,5 85,8 85,7 84,5 58,1 57,8 56,5 56,2 56,1 0,66 0,63 0,64 0,66 0,73 4,67 4,87 4,87 4,93 5,07 35,2 16 20 25 30 40 2,39 2,35 2,29 2,28 2,24 30,4 30,7 31,8 32,2 32,4 86,5 85,8 84,9 84,6 84,4 56,8 57,1 57,2 57,3 56,8 0,63 0,68 0,76 0,77 0,80 4,43 4,50 4,60 4,55 4,50 40,3 17 20 25 30 40 2,10 2,05 2,04 2,03 1,96 28,6 29,3 29,6 29,9 30,5 88,7 88,2 87,4 87,7 85,7 56,9 55,8 56,5 55,9 55,6 0,48 0,50 0,54 0,51 0,54 4,63 4,70 5,05 5,10 5,23 44,7 16 20 25 30 40 1,95 1,91 1,90 1,89 1,88 27,7 28,0 29,2 29,5 29,8 79,0 79,0 79,6 79,2 78,1 54,6 54,1 53,1 53,1 53,8 0,37 0,41 0,35 0,40 0,41 5,90 6,47 6,43 6,53 6,13 51,4 14 20 25 30 40 2,05 2,02 1,97 1,97 1,95 28,7 30,0 30,4 30,7 31,0 83,2 82,5 82,2 81,4 80,5 53,5 53,9 53,4 53,6 53,2 0,21 0,27 0,24 0,26 0,29 5,30 5,33 5,50 5,70 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±1) °С и относительной влажности воздуха (50±2) %. Прочностные характеристики образцов целлюлозы определяли по ГОСТ [9] на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину ТС 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» («F-Dl») и зависимости «напряжение-деформация» («s – e»). Кривая зависимости «s – e» позволяет оценить сам процесс деформирования и является интегральной характеристикой механических свойств. Математическую 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 размла представлено на рис.1. а б Рис. 1 – Влияние размла 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 волокна в

процессе размола, а, следовательно, и лучшим сцеплением волокон между собой. Однако, у образца со степенью помола 30°ШР наблюдается значение деформации разрушения (ϵ_r) 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_r) и деформации разрушения (ϵ_r) 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_r и ϵ_r 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.

а б 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 « $s - e$ » получают комплекс деформационных и прочностных характеристик материала, представленных в таблице 2 (разрывная длина L , жесткость при растяжении St , работа разрушения Ar , разрушающее напряжение σ_r , деформация разрушения ϵ_r). Величины характеристик определяются ходом кривых « $s - e$ ». Жесткость при растяжении St зависит от наклона кривой на начальном участке; прочность при разрыве σ_r – от высоты кривой; деформация разрушения ϵ_r – 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 «s – e» 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 St, кН/м Ар, мДж σр, МПа εр, %

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