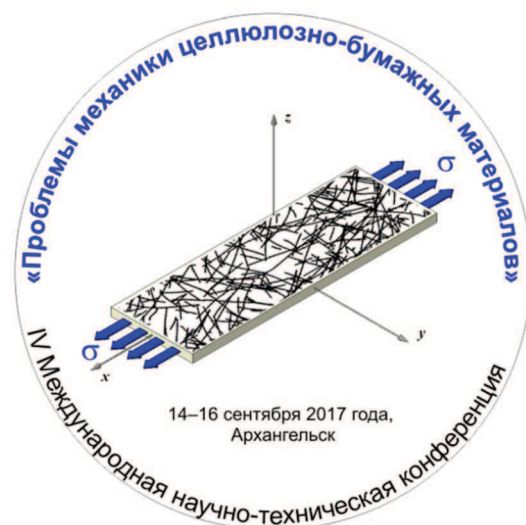




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



## МАТЕРИАЛЫ IV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

14–16 сентября 2017 г.

Архангельск  
2017

УДК 676.017  
ББК 35.77  
П 78

Составитель – **Я.В. Казаков**

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований (проект № 17-08-20431\17)*

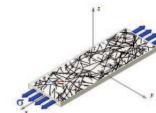
П 78        **Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов:**  
материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти про-  
фессора В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) /  
Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск:  
САФУ, 2017. – 377 с.  
ISBN 978-5-261-01259

Представлены материалы докладов по фундаментальным и прикладным исследованиям в области механики целлюлозно-бумажных материалов по следующим направлениям: физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов; новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона; перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья; нанотехнологии в получении новых видов целлюлозы и бумагоподобных материалов.

УДК 676.017  
ББК 35.77

ISBN 978-5-261-01259

© Северный (Арктический)  
федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, 2017



## ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Д.Г. Чухчин, Л.В. Майер, Я.В. Казаков, А.В. Ладесов**

*Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия*

*Выявлено, что приложение растягивающей нагрузки к целлюлозному образцу приводит к увеличению частоты колебаний части ОН-групп целлюлозы. Предложена гипотеза модели упругих деформаций целлюлозы, предполагающая наличие двух последовательно соединенных упругих элементов, связанных с наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей, отличающихся энергией взаимодействия.*

## THE USE OF IR SPECTROSCOPY TO STUDY THE STRESS STATE OF CELLULOSIC MATERIALS

**D. Chukhchin, L. Mayer, Y. Kazakov, A. Ladesov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

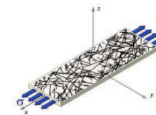
*It has been found that application of a tensile load to a cellulose sample results in an increase in the vibration frequency of some OH groups of cellulose. A hypothesis is proposed for the model of elastic deformations of cellulose, assuming the presence of two series-connected elastic elements associated with the presence of intra- and intermolecular hydrogen bonds, which differ in the energy of interaction.*

Целлюлоза имеет спектр с характерными полосами поглощения различных СН-, С–О–С– и ОН–групп [1,2].

Механические воздействия на целлюлозные материалы должны приводить к изменению ИК-спектра. Изучение таких изменений в области упругих деформаций способно дать информацию о химических группах участвующих в образовании механической прочности бумаги.

Нами изготовлено приспособление для совмещения приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) GladiATR (Pike Tech., США) ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия) с устройством приложения нагрузки на образец. Материал кристалла НПВО – искусственный алмаз. Диапазон записи спектров 4000-400 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, 128 параллельных сканирований образца.

В качестве тестового объекта использованы полоски, шириной 15 мм, вырезанные из стандартных лабораторных отливок сульфатной лиственной вискозной беленой целлюлозы со степенью помола 19,5 °ШР, массой 75 г/м<sup>2</sup>.



Для оценки продолжительности релаксации в образце произвели запись спектров в целлюлозном образце при нагрузке 4,9 Н. На рис.1 представлена зависимость  $D_{660}/D_{895}$  от продолжительности воздействия. Отношение  $D_{660}/D_{895}$  очень чувствительно к механическому воздействию, так как используемые волновые числа  $660\text{ см}^{-1}$  и  $895\text{ см}^{-1}$  характеризуют деформационные колебания пиранозного кольца [3], асимметричное и колебание атома  $C_1$  и четырех окружающих его атомов в спектрах  $\beta$ -гликозидных структур и внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп.

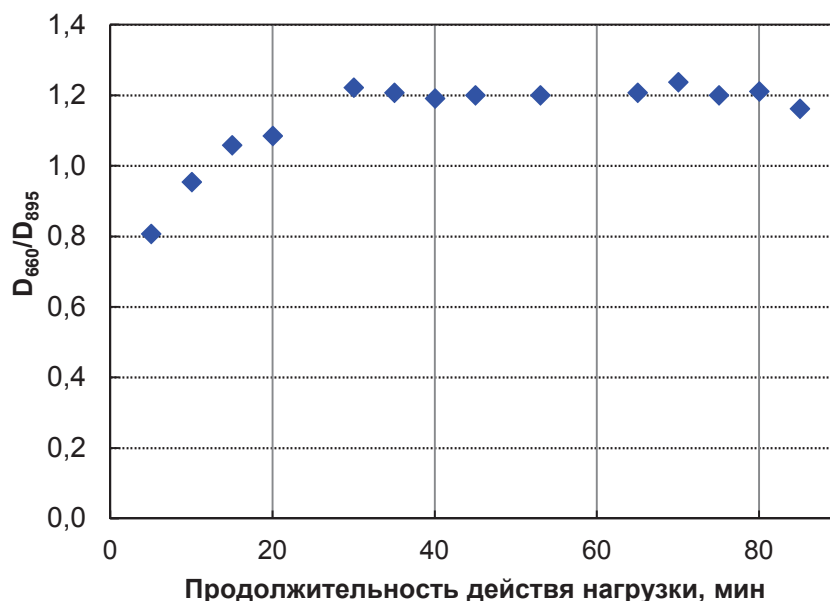
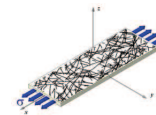


Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей  $D_{660}/D_{895}$  от продолжительности действия нагрузки, величиной 4,9 Н

По рис. 1 можно определить, что релаксационные процессы, оказывающие влияние на соотношение  $D_{660}/D_{895}$  длятся 30-40 минут и для получения надежных данных образец следует выдерживать под нагрузкой не менее 40 минут.

При механическом воздействии на образец из полоски целлюлозной отливки, нагрузку воспринимают, в первую очередь, водородные связи. Рост нагрузки приводит как к увеличению расстояния между атомами водорода и кислорода, образующих водородную связь, так и к росту числа Н-связей, участвующих во взаимодействии. Это должно воздействовать на соседнюю ковалентную ОН-связь и приводить к изменению амплитуды и частоты ее колебаний. Область резонансных частот ковалентных ОН-связей в целлюлозе чрезвычайно широка и обусловлена суперпозицией



разного рода ОН-групп, вовлеченных во внутримолекулярные и межмолекулярные Н-связи, а также присутствием воды.

С ростом нагрузки должно увеличиваться количество групп, участвующих во взаимодействии, и, соответственно, уменьшаться количество групп с резонансной частотой, соответствующей ненапряженному состоянию материала. Таким образом, в низкочастотной области (около  $3100\text{ см}^{-1}$ ) интенсивность поглощения может быть пропорционально связана с приложенной механической нагрузкой. Однако наблюдать это можно только на самом краю широкого пика поглощения ОН-групп, где нет суперпозиций нескольких пиков (рис. 2). Если измерение проводить по центру этого широкого пика, то уход групп в резонанс на более высокой частоте идет одновременно с приходом из низкочастотной области, что приводит к сложным зависимостям.

В качестве базового волнового числа выбрана полоса при  $2930\text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные асимметричные СН-колебания [3], на которые водородные связи оказывают минимальное воздействие. На рис.2 красным цветом выделена базовая полоса  $2930\text{ см}^{-1}$ , зеленым –  $3060\text{ см}^{-1}$ . Последняя находится на краю широкой полосы  $3100\text{-}3600\text{ см}^{-1}$  характерной для валентных колебаний ОН-групп.

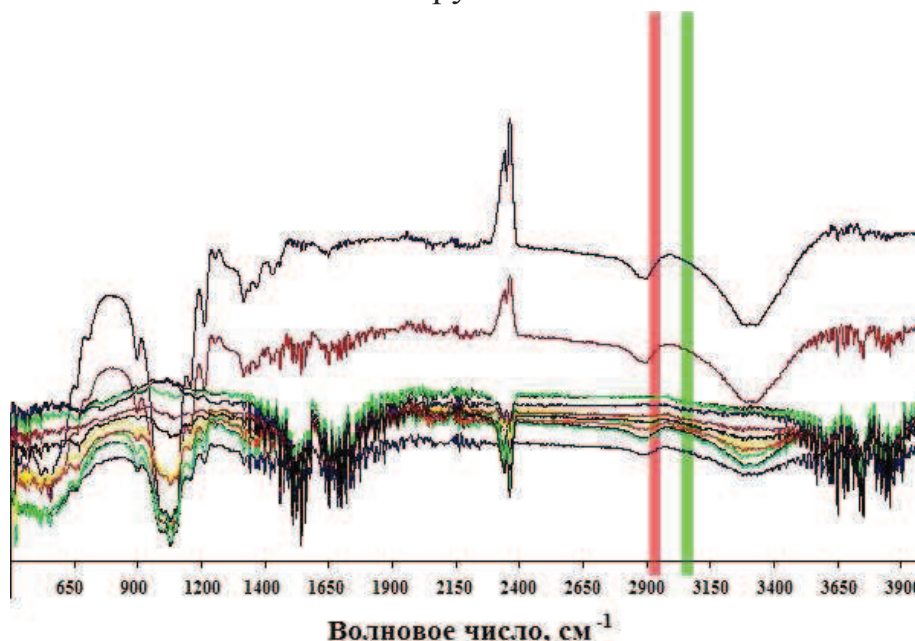
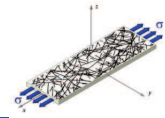


Рис. 2. ИК-спектры целлюлозного образца при различной нагрузке относительно ненагруженного образца



Наибольший коэффициент корреляции  $-0,999$  между приложенной нагрузкой и соотношением оптических плотностей наблюдался при  $3060 \text{ см}^{-1}$  и нагрузке до  $4,9 \text{ Н}$  (рис. 3).

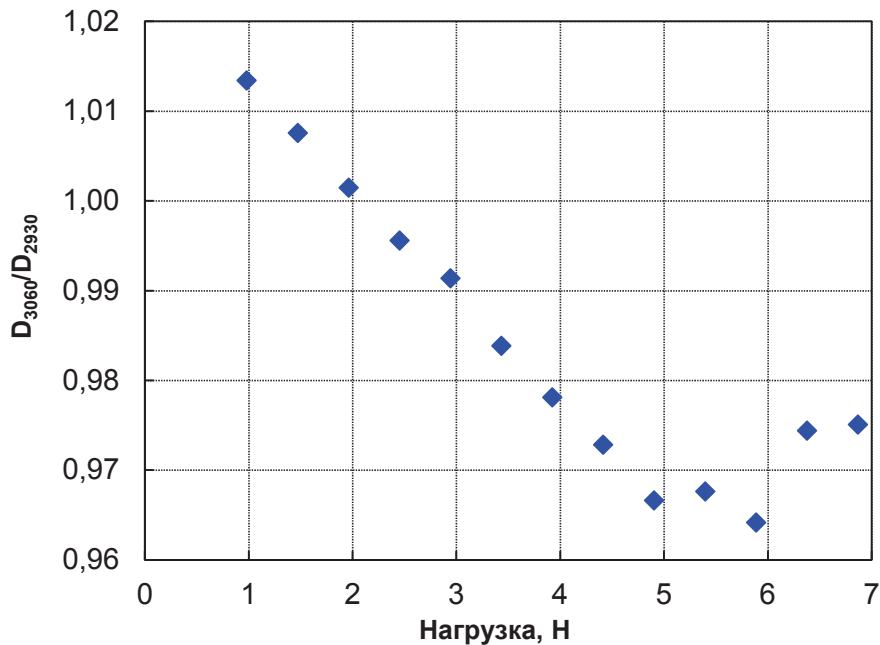


Рис. 3. Зависимость  $D_{3060}/D_{2930}$  от приложенной нагрузки

Отклонение зависимости (рис.3) от линейности наблюдается при  $4,9 \text{ Н}$ , и связано с выходом из зоны упругих взаимодействий для водородных связей данной ОН-группы.

На рис. 4 представлены зависимости нагрузка-удлинение ( $F-\Delta l$ ) исследованного образца целлюлозы, полученные при испытании на растяжение на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину Тестсистема-105 (г. Иваново) и ПЭВМ. Длина образцов составляла  $100 \text{ мм}$ , ширина –  $15 \text{ мм}$ , скорость испытания –  $2 \text{ мм/мин}$ . Малая скорость испытания позволяет обеспечить протекание релаксационных процессов при растяжении. Из рис.4 следует, что упругие деформации развиваются при нагрузках до  $15 \text{ Н}$ , а выше ее появляются неупругие деформации, свидетельствующие об изменениях в межволоконных связях. Также для всех параллельных образцов отмечается начальный участок с меньшей крутизной, который обычно игнорируется при вычислении стандартных характеристик жесткости и прочности целлюлозных материалов.

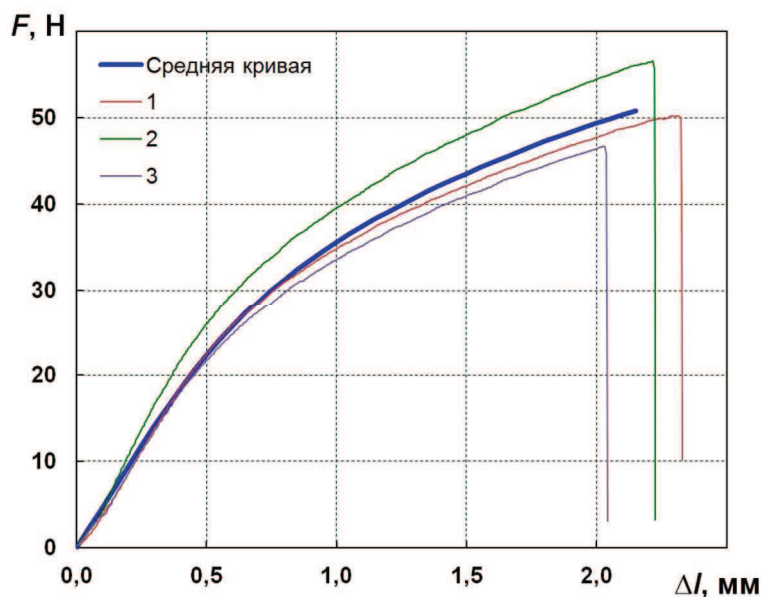
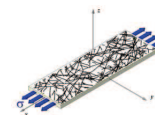


Рис.4. Зависимость нагрузка-удлинение исследованного образца целлюлозы при испытании на растяжение: 1..3 – параллельные образцы; средняя кривая получена по методике [5]

На экспериментальных кривых ( $F-\Delta l$ ) для исследуемого целлюлозного образца были выделены начальные участки зависимости нагрузка-удлинение (рис. 5), из которых следует, что упругие деформации в области малых нагрузок можно разделить на две составляющие отличающиеся по модулю упругости  $E$  в 1,53 раза. Коэффициент аппроксимации обоих участков к прямой линии составляет более 0,999. Изменение угла наклона, характеризующего модуль упругости, происходит при нагрузке между 4 и 5 Н, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии. Таким образом, можно предположить модель упругого взаимодействия, состоящую из двух последовательно соединенных упругих элементов с разной жесткостью. Энергии двух самых «слабых» видов водородных связей в целлюлозе отличаются в полтора раза.

По данным [4], наиболее «слабой» (с резонансом при меньшем волновом числе) ОН-группой в целлюлозе является гидроксил у 3-го атома углерода, всегда участвующий во внутримолекулярной водородной связи с кислородом соседнего пиранозного кольца. Таким образом  $E_1$  и  $E_2$  участки можно интерпретировать как напряжения внутримолекулярных и межмолекулярных Н-связей.

Выводы:

1. Длительность процесса релаксации целлюлозного листового материала после приложения нагрузки может составлять десятки минут.

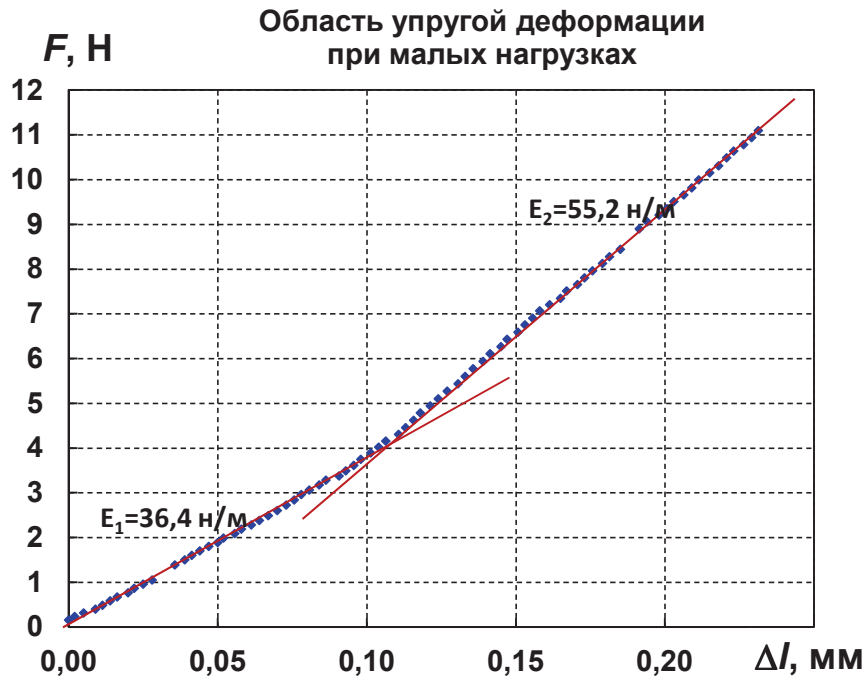
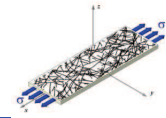


Рис.5. Зависимость нагрузка-удлинение исследованного образца целлюлозы при испытании на растяжение

2. Выявлено, что приложение растягивающей нагрузки к целлюлозному образцу приводит к увеличению частоты колебаний части ОН-групп целлюлозы.

3. На основе данных ИК-спектроскопических и механо-физических измерений предложена гипотеза моделирования упругих деформаций образца целлюлозы, предполагающая наличие двух последовательно соединенных упругих элемента, связанных с наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей отличающихся энергией взаимодействия.

### Список литературы

1. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1972. 456 С.
2. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и её производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М., 1976. 472 с.
4. Kondo T. The relationship between intramolecule hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives // Journal Polymer Science. B. Polym. Phys. 1997. Vol. 35. P. 717–723.
5. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки / Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С.52–62.