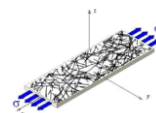
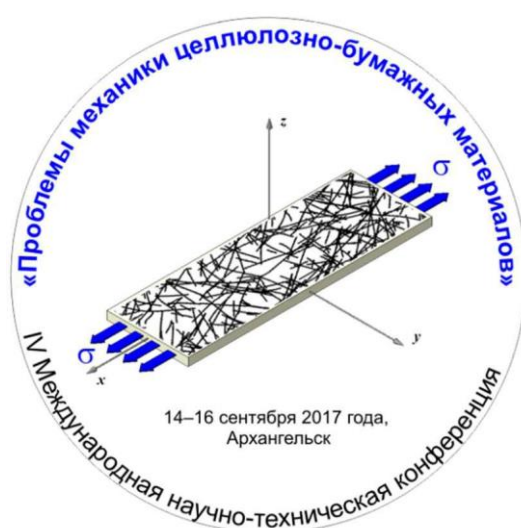




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»



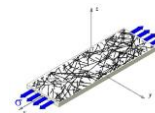
# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



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

14–16 сентября 2017 г.

Архангельск  
**2017**



## **О ВЗАИМОСВЯЗИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИХ ДЕФОРМАЦИОННО- ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**И.В. Лебедев, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, К.А. Романенко**

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

*Получены результаты качественной и количественной оценки величины удельной поверхности волокон хвойной и лиственной целлюлозы с различным содержанием лигнина и с различной степенью помола. Для всех образцов были получены кривые «напряжение-деформация», подтверждающие тесную взаимосвязь бумагообразующих и деформационно-прочностных свойств с удельной поверхностью волокон.*

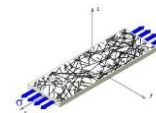
## **ABOUT RELATIONSHIP OF THE FIBERS SPECIFIC SURFACE OF HARDWOOD AND SOFTWOOD PULP WITH THEIR DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES**

**I.V. Lebedev, Y.V. Kazakov, D.G. Chukhchin, K.A. Romanenko**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russian Federation.*

*The results obtained qualitative and quantitative estimates of the value of the fibers specific surface for softwood and hardwood pulps with different lignin content and different degree of refining. For all samples were obtained the "stress-strain" curves, confirming the close relationship of the paper-forming and the deformation-strength properties with a fibers specific surface.*

Ранее было показано [1], что в процессе механического воздействия на образцы разного породного и химического состава происходит изменение их фундаментальных свойств и структурно-морфологических характеристик. При этом наблюдаются такие явления, как: увеличение когезионной способности (межволоконных сил связи), увеличение способности к уплотнению (плотности листа), увеличение ширины волокон и доли мелочи. Таким образом, происходит закономерный рост практически половины свойств и характеристик, описывающих микроструктуру бумаги. Основной причиной этого роста является проведение процесса размола, а основным следствием – повреждение клеточной стенки целлюлозных волокон, которое и приводит к росту перечисленных характеристик. По сути происходит повреждение поверхности волокон, но т.к. оно влечет за собой развитие определенных свойств, в практике технологии целлюлозно-бумажного производства это явлением называют развитием поверхности. Поверхность волокон определяет силу их взаимодействия с другими компонентами целлюлозы и имеет решающее влияние на процесс



формирования структуры бумажного полотна в бумагоделательной машине, его механические свойства и деформационное поведение образцов технической целлюлозы.

Для количественной характеристики поверхности волокон используется критерий, называемый величиной удельной поверхности. Определение данного критерия в рамках этой работы проводилось в несколько этапов. На первом этапе из целлюлозы различной степени помола (16, 20, 30 и 60 °ШР) на листоотливном аппарате BBS-2 (Estanit) типа Rapid-Ketten<sup>1</sup> изготавливаются стандартные лабораторные отливки, массой 75 г/м<sup>2</sup>. В ходе эксперимента использовались образцы: небеленой хвойной сульфатной целлюлозы со степенью делигнификации 25,4 и 51,9 ед. Каппа; небеленой лиственной целлюлозы со степенью делигнификации 14,1 и 118 ед. Каппа; беленой лиственной и хвойной целлюлозы. На втором этапе для фиксации листа в состоянии формования от полученных отливок еще во влажном состоянии отрезались пробы, покрывались с двух сторон фильтровальным картоном, и помещались для заморозки в термос с жидким азотом. На следующем этапе замороженные отливки высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L) [2, 3].

Далее проводили визуальные исследования поверхности образцов с применением сканирующего электронного микроскопа (рис. 1, а) ZEISS «SIGMA VP»<sup>2</sup> (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)<sup>2</sup>.

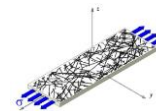


а



б

Рис. 1. Проведение экспериментальной части: а – сканирующий электронный микроскоп ZEISS «SIGMA VP»; б – автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp



На завершающем этапе проводили количественную оценку поверхности волокон с использованием автоматического анализатора величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp (рис. 1, б).

Расчет величины удельной поверхности был произведен тремя методами, из которых наиболее достоверные результаты дал методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [4].

В отличие от образцов, высушенных стандартным способом, при лиофильном высушивании с предварительной криофиксацией, волокна сохраняют объемную структуру и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги – формирования бумажного полотна из размолотой целлюлозы. Такое состояние волокон позволяет произвести оценку изменения как поверхности получаемых лиофильно-высушенных образцов в целом, так и изменение поверхности единичных волокон в процессе размола. В качестве примера на рис. 2 представлены микрофотографии неразмолотых волокон и при степени помола 30 °ШР.

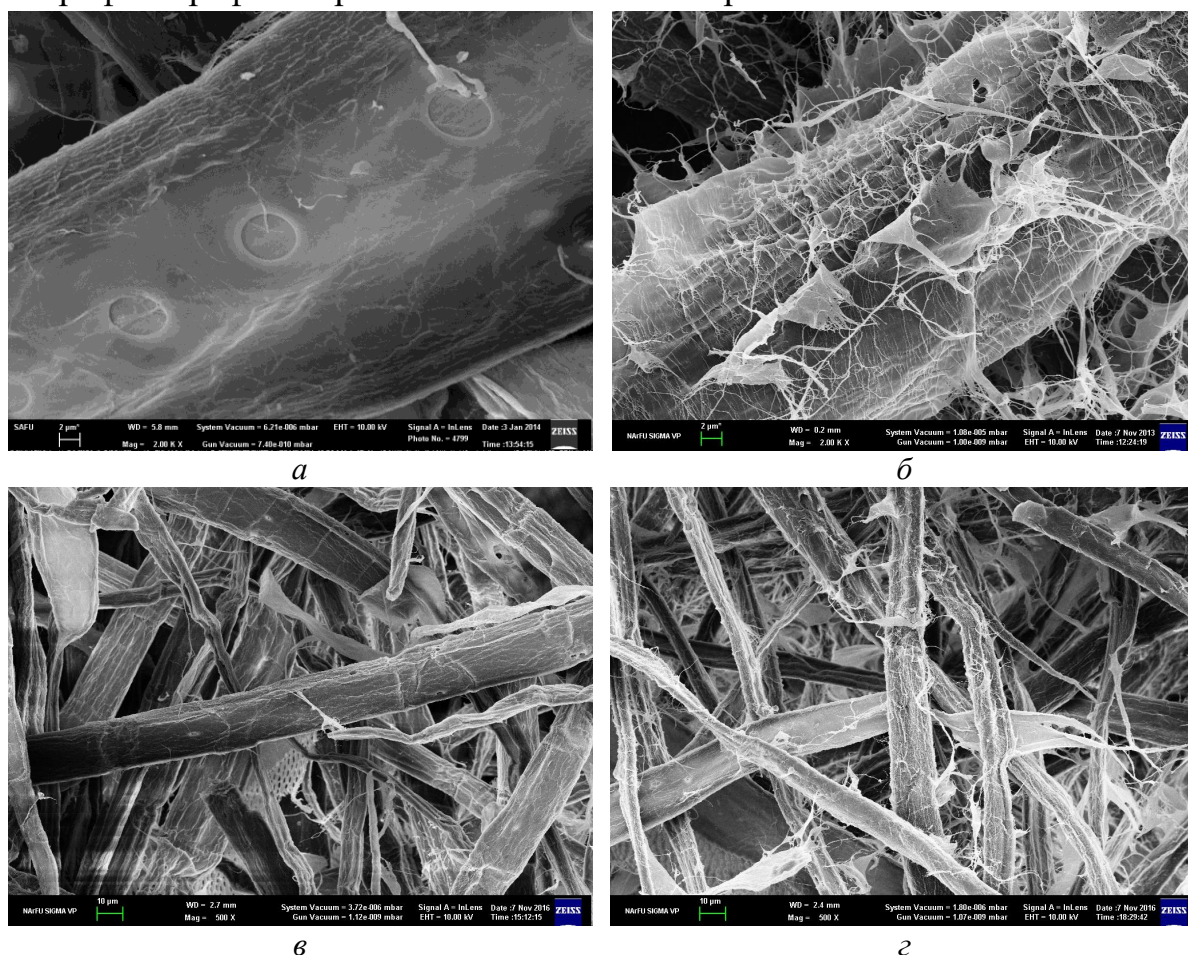
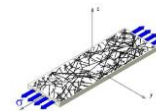


Рис. 2. Изменение поверхности единичных волокон в процессе размола:  
 а – хвойная, 25,4 ед. каппа, 16 °ШР; б – хвойная, 25,4 ед. каппа, 30 °ШР; в –  
 лиственная беленая, 14 °ШР; г – лиственная беленая, 30 °ШР





Приведенные снимки показывают, на сколько сильно меняется поверхность единичных волокон, как хвойной, так и лиственной целлюлозы в процессе размолла. Не подвергнутое размолу хвойное волокно не имеет изломов и скручиваний, обладает неповрежденной поверхностью, на которой четко прослеживаются окаймленные поры. Поверхность размолотого хвойного волокна сильно повреждается, и на нем становится затруднительным отследить наличие прежних пор, а в основном, возможно увидеть насколько сильно раскрыта и развита его фибриллярная структура.

Неразмолотые волокна лиственной целлюлозы также отличаются ровным неповрежденным строением, но не имеют пор, как хвойные. При степени помола равной 30 °ШР их фибриллярная структура также развита, но не настолько сильно как у хвойной, что объясняется разницей в размерах волокон хвойной и лиственной целлюлозы.

Образцы из стандартных отливок всех рассмотренных полуфабрикатов были испытаны на растяжение, с получением пяти индикаторных диаграмм «нагрузка – удлинение» « $F-\Delta l$ » и, после обработки, кривых «напряжение – деформация» « $\sigma-\varepsilon$ » и целого набора деформационных и прочностных характеристик для каждого образца целлюлозы с различным содержанием лигнина в процессе размолла. Анализ получаемых кривых, рис. 3, при различной величине удельной поверхности позволяет оценить изменения, происходящие в структуре материала в процессе его механического повреждения.

Для оценки взаимосвязи поверхности волокон и деформационно-прочностных свойств был проведен парный корреляционный анализ между величиной удельной поверхности  $S_{уд}$  и рядом физико-механических характеристик (разрывной длиной образцов  $L$ , разрушающим напряжением  $\sigma_p$ , деформацией разрушения  $\varepsilon_p$ ). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции величины удельной поверхности  $S_{уд}$  и деформационно-прочностных свойств

Выборка данных	$L$	$\sigma_p$	$\varepsilon_p$
ХБ – хвойная беленая целлюлоза	<b>0,87</b>	<b>0,92</b>	<b>0,59</b>
ХМ – хвойная с числом Каппа 25,4	<b>0,92</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>
ХЖ – хвойная с числом Каппа 51,9	<b>0,94</b>	<b>0,98</b>	<b>0,82</b>
ЛБ – лиственная беленая	0,58	<b>0,63</b>	0,35
ЛН – лиственная небеленая	0,49	<b>0,64</b>	0,20
ЛПЦ – лиственная полуцеллюлоза	<b>0,93</b>	<b>0,98</b>	0,04

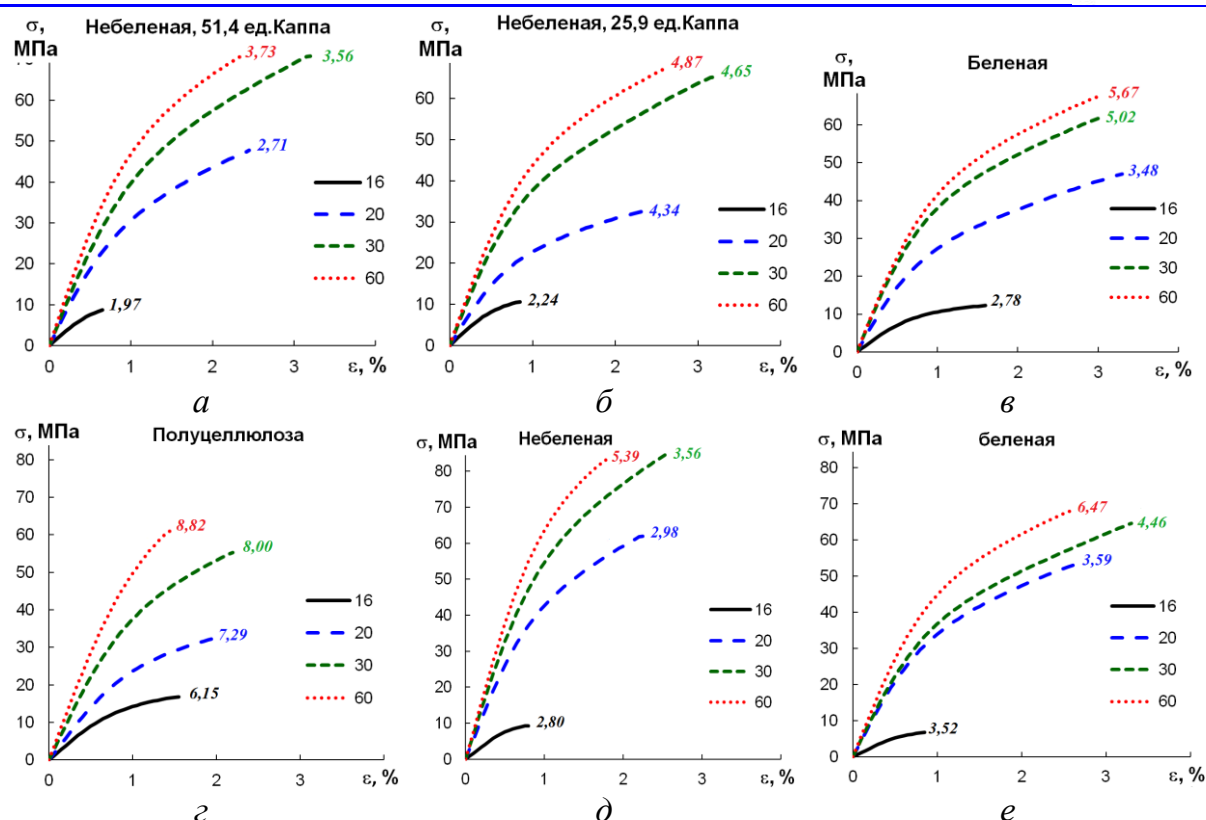
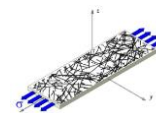
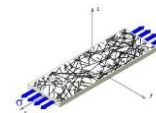


Рис.3. Влияние величины удельной поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) хвойной (а – в) и лиственной (г – е) целлюлозы на кривые «напряжение–деформация»

Приведенные на рис.3 кривые подтверждают тесную взаимосвязь бумагообразующих и деформационно-прочностных свойств с удельной поверхностью волокон, изменяющейся в процессе размола. Кривые образцов с большей величиной поверхности идут более круто, и располагаются выше, что свидетельствует о повышенной жесткости структуры. Этот эффект не зависит от вида волокна и содержания лигнина в нем. Как ранее было выявлено [3], рост удельной поверхности волокон приводит к росту межволоконных сил связи, который замедляется после прохождения точки 30 °ШР. В свою очередь возрастание межволоконных сил связи на начальном этапе ведет к улучшению деформационно-прочностных свойств. Растяжимость образцов возрастает до точки 30°ШР и далее носит убывающий характер. Это вызвано влиянием укорачивания волокон в процессе размола. Наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают образцы именно со степенью помола 30 °ШР (образцы под номером 3), дальнейшая же разработка волокна не приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств.

Анализ значений коэффициентов парной корреляции образцов хвойной целлюлозы говорит о наличии тесной взаимосвязи между



величиной удельной поверхности  $S_{уд}$  и деформационно-прочностными свойствами и о возможности прогнозирования изменения данных свойств через изменение величины удельной поверхности волокон. В случае образцов листовенной целлюлозы теснота связи проявляется меньше (по сравнению с хвойными образцами) или вообще отсутствует. Наибольшие значения коэффициентов (все коэффициенты – значимые) получены для разрушающего напряжения  $\sigma_p$ , наихудшие – для деформации разрушения  $\varepsilon_p$  (нет значимых).

Таким образом, проведенный анализ взаимосвязи поверхности волокон и деформационно-прочностных свойств показал, что изменение поверхности волокон, развивающейся в процессе размола и делигнификации, во многом определяет изменение деформационно-прочностных свойств целлюлозных материалов, что доказывается изменением кривых «напряжение-деформация». Причем выявленные взаимосвязи подтверждаются количественно для всех деформационно-прочностных свойств в случае хвойной целлюлозы, а в случае листовенной – для части из них.

<sup>1</sup>Работа выполнена в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России»

<sup>2</sup>Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ

### Список литературы

1. Лебедев И.В., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. О взаимосвязи поверхности растительных волокон и бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов. / В сб. «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» Вторая Всеросс. науч.-практ. интернет-конфер. с междунар. участием. 2016 г. Петрозаводск. С. 150–153.

2. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. II Междун. науч.-техн. конф. // Архангельск; Северн. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. С.56–63.

3. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размоле полуфабрикатов. / В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. VI Всерос. конфер. 22-24 апреля 2014 г. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2014. С. 27–29.

4. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: Метод. разработка МГУ. М.: 2011. 65 с.