

На правах рукописи

БЛИНОВА Людмила Александровна

**ВЛИЯНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ
НА СВОЙСТВА ТЕСТ-ЛАЙНЕРА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Архангельск
2009

Работа выполнена на кафедре технологии целлюлозно-бумажного производства
Архангельского государственного технического университета
и ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Комаров Валерий Иванович

Научный консультант – кандидат технических наук,
Спиридонов Валентин Александрович

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
Канарский Альберт Владимирович

кандидат технических наук
Личутина Татьяна Федоровна.

Ведущая организация – ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государствен-
ный технологический университет растительных полимеров»

Защита состоится 17 декабря 2009 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техни-
ческом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, Набережная Се-
верной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского госу-
дарственного технического университета.

Автореферат разослан ноября 2009 года

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Т.Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Тарный картон, для производства которого широко используются как первичные волокнистые полуфабрикаты, так и макулатура, имеет исключительно важное значение для экономики страны. Государственная программа развития лесного комплекса России предполагает увеличение потребления макулатуры для производства бумаги и картона в 2020 году до 282,1 тыс. т. При существующем потреблении в 2007 году – 186,7 тыс. т.

Мировой экономический кризис усилил тенденцию к поиску более дешевых видов сырья при производстве целлюлозно-бумажной продукции с использованием лиственной древесины и макулатуры. Получение продукции с высокой добавленной стоимостью требует снижения затрат на производство тест-лайнера и повышения его деформационных и прочностных характеристик, что обеспечит экономию полуфабрикатов при снижении массоемкости выпускаемой продукции. Это возможно при оптимизации композиционного состава по волокну и последующей подготовкой массы с минимально необходимым воздействием на толщину стенки волокна.

В связи с этим, теоретическую и практическую ценность имеют исследования, направленные: во-первых, на оценку характеристик структуры стенки волокна и их влияние на бумагообразующие, деформационные и прочностные свойства СЦВВ, НСПЦ и СЛБЦ как основных компонентов макулатуры марки МС-5Б; во-вторых, на оптимизацию процессов размола волокон технической целлюлозы в свете представлений о воздействии на толщину стенки волокна с целью получения материала с повышенными характеристиками деформативности и прочности; и, в-третьих, на оптимизацию композиционного состава макулатурной массы при производстве тест-лайнера путем добавки первичного полуфабриката с целью получения требуемого повышенного уровня характеристик деформативности и прочности.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи фундаментальных и физико-механических свойств волокнистых полуфабрикатов для совершенствования технологии тест-лайнера с повышенными деформационными и прочностными свойствами.

Для реализации данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние видов и степени помола технической целлюлозы (СЦВВ, НСПЦ и СЛБЦ), используемых для производства тарного картона, на структуру стенки волокна.
2. Исследовать изменение фундаментальных, деформационных и прочностных свойств первичных волокнистых полуфабрикатов и макулатуры в процессе размола.
3. Установить взаимосвязь характеристик структуры стенки волокна полуфабрикатов, образующих макулатуру марки МС-5Б, с фундаментальными, деформационными и прочностными свойствами.
4. Исследовать взаимосвязь водоудерживающей способности волокнистых полуфабрикатов с их фундаментальными свойствами.
5. Определить влияние водоудерживающей способности на деформативность и прочность полуфабрикатов, используемых в технологии тест-лайнера.

6. Усовершенствовать технологию тест-лайнера (композицию по волокну и размол) с целью получения продукции с требуемым уровнем деформационных и прочностных свойств.

Научная новизна. Получены новые знания о взаимосвязи структуры стенки волокон, образующих макулатуру марки МС-5Б, с их фундаментальными, деформационными и прочностными свойствами. Предложен способ оценки величины силы трения между волокнами в структуре целлюлозно-бумажных материалов. Установлена линейная зависимость водоудерживающей способности и водоотдачи макулатурной массы, определяемой на приборе Шоппер-Риглера, при изменении ее степени помола от 14 до 45 °ШР.

Практическая ценность. Показана необходимость использования специального оборудования и гарнитуры для размола вторичного волокна с целью преимущественного фибриллирования и минимального изменения толщины стенки. Установлена возможность для оценки водоотдачи бумажной массы из вторичного волокна заменить характеристику на более простой и менее затратный метод с использованием прибора Шоппер-Риглера. На ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика» приняты к использованию рекомендации по совершенствованию технологии тест-лайнера, позволяющие получить картон с характеристиками качества высших марок по ГОСТ 7420. Расчетный ожидаемый экономический эффект при использовании данных диссертационной работы составит – 440,45 тыс. руб/ год.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на следующих конференциях: «Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры», Караваево, 2006; «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2007; «Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры», Караваево, 2007; «Химия в ЦБП». С.-Пб. 2008; «Новейшие технологии в производстве бумаги», Караваево, 2009.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя: введение; обзор литературы; методическую часть; экспериментальную часть, включающую 8 разделов; общие выводы, библиографический список и приложение. Содержание работы изложено на 132 страницах, включая 32 рисунка и 33 таблицы, библиография 113 наименований.

Автором выносятся на защиту следующие основные положения диссертационной работы:

- экспериментальные данные об избирательности влияния характеристик структуры стенки волокон технической целлюлозы на их фундаментальные, деформационные и прочностные свойства;
- установленные закономерности влияния водоудерживающей способности на деформационные и прочностные свойства;

- данные анализа свойств фракций макулатурной массы и их изменение в процессе размола при производстве тест-лайнера с высоким уровнем деформативности и прочности
- результаты исследования влияния добавки целлюлозы высокого выхода в композицию тест-лайнера;
- положения по совершенствованию технологии тест-лайнера (входного контроля качества сырья, композиции бумажной массы по волокну и процесса размола).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В этом разделе диссертационной работы обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы.

Обзор литературы. Приведен обзор фундаментальных свойств полуфабрикатов и рассмотрено их влияние на физико-механические свойства волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Проведен анализ используемых методов контроля качества, применяемых в технологии тест-лайнера. Представлены особенности технологии тест-лайнера. Показана недостаточность имеющихся данных о влиянии смесей свежих и вторичных волокон макулатуры на деформационные и прочностные свойства тест-лайнера, что и обуславливает целесообразность данного исследования. Сформулированы общие выводы по обзору литературы и задачи, подлежащие исследованию, указаны положения, выносимые на защиту

Методики исследования. Исследования проводились на образцах хвойной СЦВВ, лиственной НСПЦ и СЛБЦ производственного изготовления, а также макулатуре марки МС-5Б, используемой для производства тест-лайнера.

В процессе исследования применялись как стандартные, так и оригинальные методы испытаний, в том числе характеристик структуры стенки волокна и вододерживающей способности волокнистых полуфабрикатов; комплексной оценки механического поведения испытуемого материала при приложении растягивающей нагрузки; определение жесткости при изгибе; сопротивления сжатию короткого участка образца по методу SCT в соответствии со стандартом ISO 9895. Для оценки стабильности и точности характеристик прочности, деформативности и бумагообразующих свойств были использованы методы статистической обработки результатов исследования.

Экспериментальная часть состоит из 8 разделов.

1 Общие положения

Бумагообразующие свойства технической целлюлозы во многом определяются химическим составом и физической структурой стенки волокна, которые обусловлены морфологическим строением древесины, а также видом и интенсивностью химического (в процессе делигнификации), механического (при размоле) и теплового (при сушке) воздействий.

В общем случае физическую структуру целлюлозной матрицы можно рассматривать как суперпозицию целлюлозы модификации C_1 и C_2 со своими упорядоченными и неупорядоченными областями:

$$C = C_1 + C_2 = (C_{1уп} + C_{1неуп}) + (C_{2уп} + C_{2неуп}),$$

где в состав компонента $C_{2\text{неуп}}$ могут входить также гемицеллюлозы и другие углеводные компоненты. Каждый компонент структуры стенки волокна характеризуется своим набором физико-химических и механических свойств, поэтому свойства матрицы во многом будут определяться относительным содержанием ее компонентов.

2 Исследование влияния размола и температуры сушки на относительное содержание компонентов структуры стенки волокна технической целлюлозы

На первом этапе были получены ИК-Фурье спектры и изучены изменения компонентного состава и структуры основных составляющих стенки волокна в процессе размола и сушки хвойной сульфатной целлюлозы высокого выхода (СЦВВ), нейтрально-сульфитной лиственной полуцеллюлозы (НСПЦ), сульфатной лиственной блененной целлюлозы (СЛБЦ).

Из данных таблицы 1 видно, что относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных областей, образованных макромолекулами нативной целлюлозы (конформация C_1), выше у волокон сульфатной лиственной блененной целлюлозы (СЛБЦ) и имеет низкие значения у нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы. Это объясняется тем, что в процессе делигнификации у СЛБЦ удаляются лигнин и гемицеллюлозы, находящиеся между микрофибриллами, и при последующей сушке между ними образуются дополнительные водородные связи. В результате повышается степень кристалличности. Относительное содержание целлюлозных макромолекул с конформацией C_2 , а также других поли- и олигосахаридов у СЛБЦ находится на самом низком уровне по сравнению с СЦВВ и особенно с НСПЦ.

Таблица 1 – Относительное содержание и изменение в процессе размола компонентов структуры стенки волокна образцов технической целлюлозы

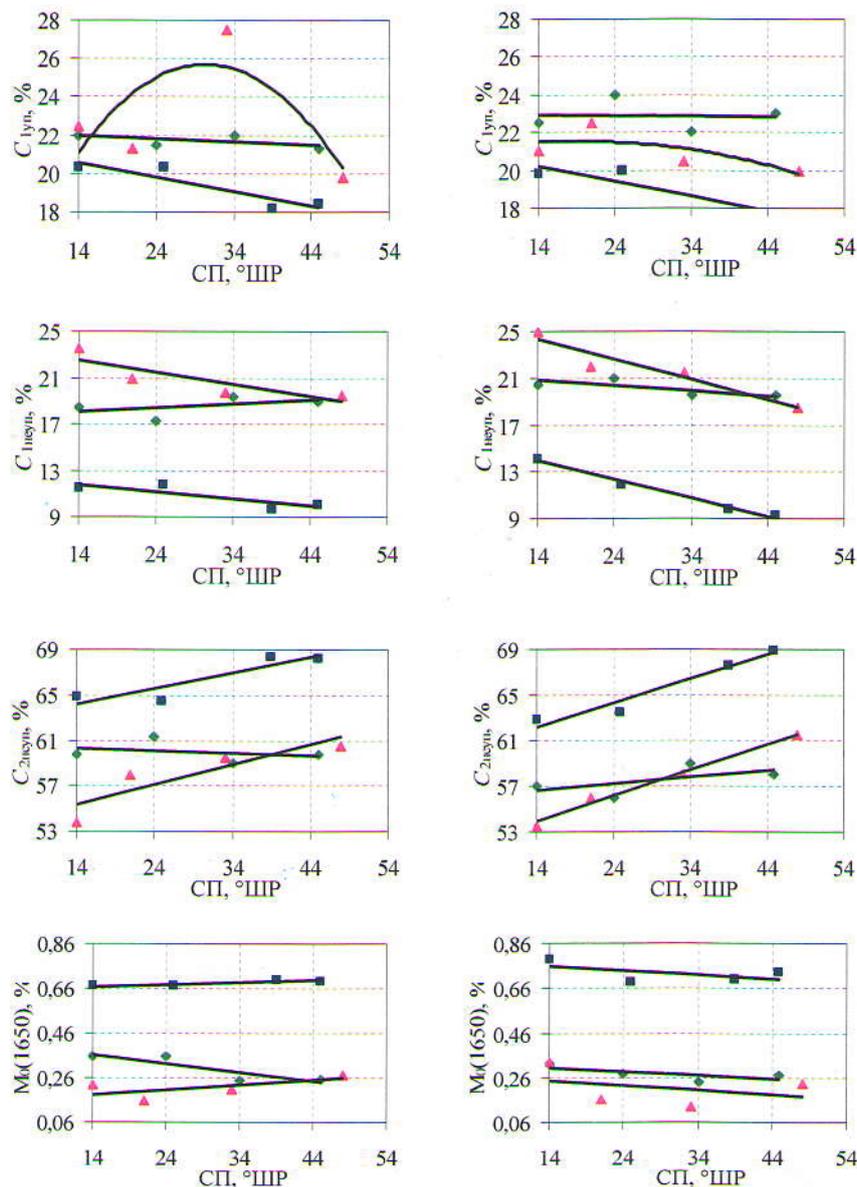
Вид полу- фабриката	СП, °ШР	Полисахариды			Лигнин		ФГ	Вода
		$C_{1\text{уп}}$	$C_{1\text{неуп}}$	$C_{2\text{неуп}}$	$M_0(1510)$	$M_0(1600)$	$M_0(1740)$	$M_0(1650)$
СЦВВ	14	0,220	0,185	0,598	5,130	1,855	0,055	0,355
	24	0,215	0,173	0,613	4,910	2,040	0,300	0,360
	34	0,220	0,193	0,590	5,045	1,930	0,140	0,245
	45	0,213	0,190	0,598	5,055	1,850	0,060	0,255
НСПЦ	14	0,203	0,115	0,648	13,635	3,690	5,180	0,670
	25	0,203	0,117	0,645	11,910	3,450	5,110	0,675
	39	0,182	0,097	0,684	12,460	3,480	5,700	0,700
	45	0,184	0,101	0,682	12,340	3,430	6,520	0,690
СЛБЦ	14	0,225	0,235	0,538	-	0,230	0,170	0,225
	21	0,213	0,210	0,580	-	0,215	0,080	0,160
	33	0,275	0,198	0,595	-	0,160	0,125	0,210
	48	0,198	0,195	0,605	-	0,260	0,410	0,275

У хвойной ЦВВ по сравнению с НСПЦ относительное содержание упорядоченных областей $C_{1\text{уп}}$ больше на 2,3 %, неупорядоченных областей $C_{1\text{неуп}}$ на 8 %, неупорядоченных областей $C_{2\text{неуп}}$ меньше на 6,7 %. Относительное содержание лигнина у СЦВВ меньше на 7,9 %, чем у НСПЦ. Отмеченные изменения обусловлены в

первую очередь химическим составом хвойных (СЦВВ) и лиственных (НСПЦ и СЛБЦ) пород древесины, из которых получены полуфабрикаты и режимом варки.

Все это влияет на количество адсорбированной воды в стенке волокна. Относительное содержание связанной воды у НСПЦ на 0,38 % больше по сравнению с СЦВВ.

У НСПЦ относительное содержание объемного $M_0(1510)$ и поверхностного $M_0(1600)$ лигнина, остаточной связанной воды $M_0(1650)$, карбонильных и карбоксильных групп выше, чем у СЦВВ и СЛБЦ, что объясняется большим выходом этого полуфабриката из древесины после варки.



А Б

Рисунок 1 – Изменение характеристик структуры стенки волокна технической целлюлозы в процессе размола

Температура сушки образцов: А – 105°С, Б - 135°С.

◆ – СЦВВ, ■ – НСПЦ, ▲ – СЛБЦ.

При размоле образцов СЦВВ со степенью делигнификации 78 ед. Каппа в процессе размола до степени помола 45 °ШР изменение относительного содержания упорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{1уп}$ снижается на 0,7 %, а относительное содержание неупорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{1неуп}$ увеличивается на 0,5 %. Относительное содержание неупорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{2неуп}$, а также других поли- и олигосахаридов практически не изменяется.

У образцов НСПЦ со степенью делигнификации 110 ед. Каппа в процессе размола до степени помола 45 °ШР изменение относительного

содержания упорядоченных областей $C_{1уп}$ снижается на 1,9 %, содержание неупорядоченных областей целлюлозы $C_{1неуп}$ уменьшается на 1,4 %, а относительное содержание неупорядоченных областей целлюлозы $C_{2неуп}$ и сахаридов увеличивается на 3,4 %, при этом значения $C_{1уп}$ уменьшаются скачкообразно. Размол нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы приводит к разрушению не только кристаллических, но и неупорядоченных областей природной целлюлозы. В результате размола в волокне увеличивается относительное содержание аморфных областей целлюлозы $C_{2неуп}$.

При размолу беленой целлюлозы затрагиваются не только упорядоченные области $C_{1уп}$ её структуры, но и неупорядоченные части – параметр $C_{1неуп}$. В процессе размола до степени помола 48 °ШР изменение относительного содержания упорядоченных областей целлюлозы $C_{1уп}$ снижается на 2,7 %, содержание неупорядоченных областей $C_{1неуп}$ уменьшается на 4 %, а относительное содержание целлюлозы $C_{2неуп}$, а также других поли- и олигосахаридов увеличивается на 6,7 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что размол в большей степени влияет на состав углеводной части волокон СЛБЦ, содержащих наименьшее количество лигнина, и в меньшей степени – на волокна хвойной СЦВВ.

Повышение температуры сушки образцов до 135 °С (рисунок 1) приводит к увеличению относительного содержания упорядоченных и неупорядоченных компонентов нативной целлюлозы $C_{1уп}$ на 5 % и $C_{1неуп}$ на 7,7 %, и увеличению $C_{2неуп}$ в среднем на 4,4 %. Причем наиболее существенные изменения в структуре стенки волокна СЦВВ под действием повышенной температуры происходят при степени помола 24 °ШР. Относительное содержание остаточной адсорбированной воды при повышении температуры уменьшается в среднем на 13,9 %.

У НСПЦ повышение температуры сушки приводит к снижению содержания упорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{1уп}$ и неупорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{2неуп}$, одновременно повышается относительное содержание целлюлозы $C_{1неуп}$ при низких степенях помола (до 24 °ШР). У НСПЦ, содержащей в своем составе большое количество лигнина и гемицеллюлоз, с повышением температуры увеличивается количество связанной адсорбированной воды в среднем на 0,08 %.

Анализ данных показывает, что повышение температуры сушки до 135 °С размолотых образцов СЦВВ приводит к увеличению ее степени кристалличности, так относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных компонентов нативной целлюлозы $C_{1уп}$ увеличивается на 1,1 % и $C_{1неуп}$ на 1,3 %, а относительное содержание неупорядоченных областей макромолекул целлюлозы $C_{2неуп}$ увеличивается в среднем на 2,3 %. Зависимость сохраняется и при повышении температуры сушки до 135 °С, но при этом спектральные характеристики целлюлозы изменяются в большей степени.

С точки зрения процессов, происходящих с волокном при производстве бумаги, представляет интерес взаимодействие стенки волокна с водой. Остаточное содержание адсорбированной воды в сильной степени влияет на физико-механические свойства. Количество связанной адсорбированной воды прямо пропорционально $C_{2неуп}$ (содержанию неупорядоченных областей целлюлозы C_2 , а также других поли- и олигосахаридов) и обратно пропорционально $C_{1неуп}$ (содержанию неупорядоченных областей целлюлозы C_1).

3 Фундаментальные свойства волокна технической целлюлозы, используемой в производстве тарного картона.

На втором этапе были определены фундаментальные свойства волокна технической целлюлозы, используемой в производстве тарного картона, такие как когезионная способность F_1 (межволоконные силы связи), средняя длина и фракционный состав по длине волокна, грубость Γ , пухлость V , и собственная прочность волокна L_0 и σ_{0p} (таблица 2).

Прочность неразмолотых (степень помола 14 °ШР) волокон хвойной древесины (СЦВВ) в 2,2 раза выше лиственных беленых (СЛБЦ) и в 5,8 раз выше лиственных небеленых (НСПЦ). В процессе размола волокнистых полуфабрикатов происходит механическое воздействие ножей гарнитуры на волокна, что приводит к снижению прочности волокна. В данном случае размол образцов технической целлюлозы приводил к повышению нулевой разрывной длины, что вызвано значительным вкладом в общую прочность составляющих межволоконных сил связи, увеличивающихся при размоле.

Волокна хвойной древесины отличаются не только большей длиной, но и большей грубостью. Лиственные небеленые волокна НСПЦ имеют значения грубости в 2 раза выше по сравнению с белеными СЛБЦ, что связано с большим содержанием лигнина в структуре стенки волокна НСПЦ.

В процессе размола грубость волокон снижается, при этом развивается их гибкость и эластичность: у СЦВВ на 45 %, НСПЦ – на 6,5 %.

Таблица 2 – Влияние размола на прочность волокна образцов технической целлюлозы

Характеристика	Вид целлюлозы											
	СЦВВ				НСПЦ				СЛБЦ			
СП, °ШР	14	24	34	45	14	25	39	45	14	21	33	48
L_0 , м	4900	9450	10350	10950	850	5300	5950	6250	2250	4050	4600	5500
σ_{0p} , МПа	18,8	49,4	61,4	65,1	2,1	27,5	32,1	34,8	8,2	20,0	26,4	33,1
Γ , мг/м	0,292	0,222	0,212	0,201	0,228	0,226	0,213	0,214	0,114	0,128	0,135	0,147
V , см ³ /Г	3,17	1,98	1,83	1,69	3,94	2,08	2,00	1,93	3,00	2,08	1,89	1,69

При повышении степени помола с 14 до 45 °ШР пухлость листа бумаги снижается в наименьшей степени у волокон НСПЦ на 49 % и в наибольшей степени у мягких и более сплюснутых волокон СЛБЦ на 56 %.

Для оценки когезии в структуре бумаги в плоскости листа определяют усилие, необходимое для сдвига (метод Иванова). В ГОСТе 13648.6 на метод определения сопротивления расслаиванию предписывается испытание на отрыв. Таким образом, реализовываются две схемы приложения нагрузки на сдвиг или на растяжение.

Испытания показали (таблица 3), что величина межволоконных сил связи (F_2) при растяжении оказалась значительно ниже межволоконных сил связи, получен-

ных при сдвиге (F_1). Это противоречит существующим представлениям о прочности. Однако, еще в 1926 году Стреченом была выдвинута физическая теория размола, в которой прочность листа бумаги объяснялась механическим переплетением волокон, т.е. возникающими силами трения.

Нам представляется, что, проводя испытание по определению межволоконных сил связи по двум методикам появляется возможность определить количественно четыре типа взаимодействия между волокнами в структуре бумаги. Во-первых, это межволоконные силы связи (F_1) по методу С.Н. Иванова, которые представляют собой сумму величин сил трения F_4 и прочности электростатических сил на сдвиг F_3 ; во-вторых, прочность межволоконных сил связи на растяжение F_2 по методике ГОСТ 13648.6, которая представляет сумму величин водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса; в-третьих, рассчитать прочность электростатических сил связи на сдвиг F_3 , которая равна $\frac{1}{3} F_2$; и наконец, силу трения между волокнами F_4 , которая равна разности величин F_1 и F_3 .

Из таблицы 3 следует, что у небеленых видов технической целлюлозы при степени помола до 45 °ШР при приложении к образцу сдвиговых напряжений относительный вклад сил трения в межволоконные связи составляет 95...97 %.

Таблица 3 – Показатели, характеризующие структуру бумаги

Вид целлюлозы	СП, °ШР	Межволоконные силы связи*				Относительный вклад при испытании на сдвиг	
		F_1 , МПа	F_2 , МПа	F_3 , МПа	F_4 , МПа	F_3 , %	F_4 , %
СЦВВ	14	0,24	0,02	0,007	0,233	2,9	97,1
	24	1,35	0,17	0,063	1,287	4,7	95,3
	34	1,74	0,19	0,063	1,677	3,6	96,4
	45	1,83	0,22	0,073	1,757	4,0	96,0
НСПЦ	14	0,26	0,02	0,007	0,253	2,7	97,3
	25	1,31	0,19	0,063	1,247	4,8	95,2
	34	1,47	0,18	0,060	1,410	4,1	95,9
	45	1,35	0,17	0,057	1,293	4,3	95,7
СЛБЦ	14	0,07	0,04	0,013	0,057	18,6	81,4
	21	0,37	0,21	0,070	0,300	18,9	81,1
	33	0,66	0,23	0,077	0,583	11,7	88,3
	48	0,67	0,24	0,080	0,590	11,9	88,1

*) F_1 — межволоконные силы связи по Иванову (сдвиг + трение),

F_2 — прочность межволоконных сил связи на растяжение (водородные связи + силы Ван-дер-Ваальса),

F_3 — расчетная прочность электростатических сил на сдвиг ($F_3 = \frac{1}{3} F_2$),

F_4 — силы трения между волокнами ($F_4 = F_1 - F_3$).

У образцов белой целлюлозы эта величина составляет 81...88 %, причем при степенях помола выше 30 °ШР различие составляет около 7 %, в то время как у образцов из небеленой целлюлозы разница незначительная — порядка 1...2 %.

Процессы размола и сушки полуфабрикатов оказывают наиболее заметное влияние на изменение водоудерживающей способности.

Наблюдается практически линейное увеличение этой характеристики в процессе размола у исследуемых образцов технической целлюлозы. В большей степени повышение водоудержания отмечается для СЛБЦ – на 72 %, и в меньшей степени для СЦВВ – на 4 %. По-видимому, это связано с большим содержанием лигнина у СЦВВ и НСПЦ, который, как известно препятствует набуханию волокон.

Установлено (таблица 4), что повышение температуры сушки в исследуемом интервале изменения степени помола приводит к снижению водоудерживающей способности СЦВВ на 26...37 %; НСПЦ на 7...18 % и СЛБЦ на 10...30 %.

Таблица 4 – Влияние степени помола и температуры сушки на WRV различных видов полуфабрикатов

Вид полуфабриката		СЦВВ				НСПЦ				СЛБЦ			
СП, °ШР		14	24	34	45	14	25	39	45	14	21	33	48
WRV, %	105* °C	151	153	160	157	107	137	152	151	89	122	135	153
	135* °C	95	108	112	116	95	112	142	124	94	86	122	106

*) Температура сушки образца полуфабриката перед испытанием

4 Деформационные и прочностные свойства СЦВВ, НСПЦ и СЛБЦ

Важнейшими свойствами картона-лайнера являются способность к деформированию и прочность. На следующем этапе были определены характеристики деформативности и прочности для исследуемых видов технической целлюлозы.

Таблица 5 – Влияние вида полуфабриката и степени помола на деформационные и прочностные свойства, полученные при испытании на растяжение

Вид полуфабриката	СП, °ШР	ρ , г/см ³	P, Н	L, м	σ_p , МПа	ε_p , %	E ₁ , МПа	S _t , Н/м	A _p , мДж	J _{1С} , кДж/м	J ^w _{1С} , кДж·м/кг
СЦВВ	14	0,345	14,55	1000	3,4	0,59	850	240	5	308	3,23
	24	0,515	78,59	5490	28,3	1,49	3050	565	71	1182	12,46
	34	0,555	103,87	7050	39,1	1,94	3550	630	125	1344	14,13
	45	0,572	124,81	8860	50,7	2,24	4200	690	174	1135	11,68
НСПЦ	14	0,289	11,14	740	2,1	0,47	530	185	3	263	2,76
	25	0,486	64,81	4350	21,2	1,36	2380	485	53	398	4,09
	39	0,513	78,89	5460	28,0	1,61	2790	525	77	411	4,28
	45	0,512	85,74	6050	30,9	1,64	2980	550	85	366	3,90
СЛБЦ	14	0,340	7,43	530	1,8	0,51	520	140	2	142	1,48
	21	0,493	40,79	2760	13,6	1,68	1770	355	47	583	6,19
	33	0,522	56,77	4020	21,0	2,02	2250	405	78	617	6,49
	48	0,626	73,46	4920	30,8	2,79	3060	485	147	757	7,96

Из представленных данных таблицы 5 видно, что СЦВВ обладает повышенной деформационной способностью по сравнению с другими полуфабрикатами.

Удаление лигнина у СЛБЦ заметно увеличивает деформацию разрушения, причем с повышением степени помола эта тенденция усиливается.

СЦВВ, произведенная из более жесткого и грубого волокна, обладает большей жесткостью при изгибе по сравнению с СЛБЦ и НСПЦ.

5 Взаимосвязь характеристик структуры стенки волокна используемых полуфабрикатов с их физико-механическими свойствами

Для оценки тесноты связи, и определения степени влияния характеристик структуры стенки волокна на фундаментальные, стандартные, деформационные и прочностные свойства технической целлюлозы были рассчитаны коэффициенты парной корреляции.

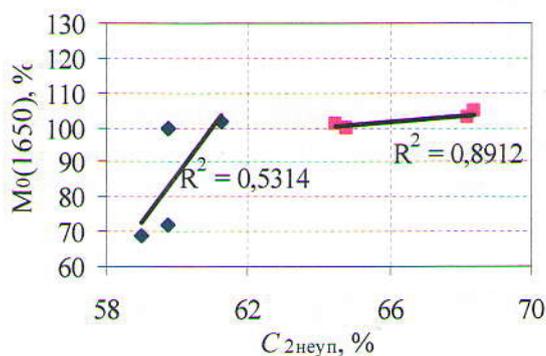
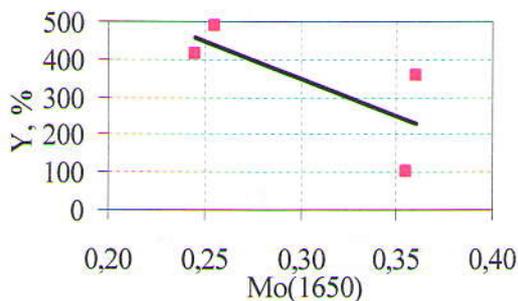


Рисунок 2 – Взаимосвязь относительного содержания связанной воды и неупорядоченных макромолекул целлюлозы $C_{2неуп}$, а также других поли- и олигосахаридов

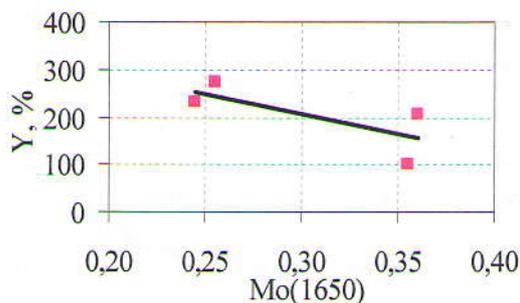
◆ – СЦВВ, ■ – НСПЦ.

доченных областей целлюлозы $C_{2неуп}$ у СЦВВ на 2 % содержание воды повышается на 31 %, а у лиственной НСПЦ повышение $C_{2неуп}$ на 4 % сопровождается повышением относительного содержания связанной воды на 4 %.

Для СЦВВ большее количество значимых коэффициентов парной корреляции получено между относительным содержанием связанной воды и деформационными свойствами. На рисунке 2 показано, что относительное содержание связанной воды определяется относительным содержанием неупорядоченных областей целлюлозы с конформацией $C_{2неуп}$ и поли- и олигосахаридов. С увеличением относительного содержания неупорядоченных областей целлюлозы с конформацией $C_{2неуп}$ и поли- и олигосахаридов.



а



б

Рисунок 3 – Взаимосвязь характеристик структуры стенки волокна СЦВВ и физико-механических свойств

Y: а – начальный модуль упругости (E_1); б – сопротивление сжатию короткого образца (SCT)

Увеличение содержания связанной воды у СЦВВ на 0,1 % приводит к снижению начального модуля упругости (E_1) в 5 раз (рисунок 3а), а сопротивления сжатию короткого образца (SCT) в 2,7 раза (рисунок 3б).

В случае НСПЦ на физико-механические свойства, кроме адсорбированной воды, еще оказывает влияние и содержание лигнина. Повышение относительного содержания связанной воды на 0,02 % вызывает снижение грубости волокон на 6,5 %, повышение начального модуля упругости (E_1) в 5,6 раза (рисунок 4а), сопротивление продавливанию (Π) в 7,1 раза, а сопротивления сжатию короткого образца (SCT) в 3,2 раза (рисунок 4б).

Для СЛБЦ значимые коэффициенты всех физико-механических свойств получены с относительным содержанием неупорядоченных областей целлюлозы $C_{2\text{неуп}}$, а также других поли- и олигосахаридов.

Таким образом, можно сделать вывод, что на межволоконные силы связи в большей степени оказывают влияние содержание неупорядоченных областей целлюлозы $C_{2\text{неуп}}$, а также других поли- и олигосахаридов и содержание лигнина, на прочность волокна и грубость – относительное содержание упорядоченных областей целлюлозы ($C_{1\text{уп}}$), модуль упругости – содержание неупорядоченных областей целлюлозы $C_{2\text{неуп}}$, а также других поли- и олигосахаридов, жесткость при растяжении и изгибе – относительное содержание остаточного лигнина.

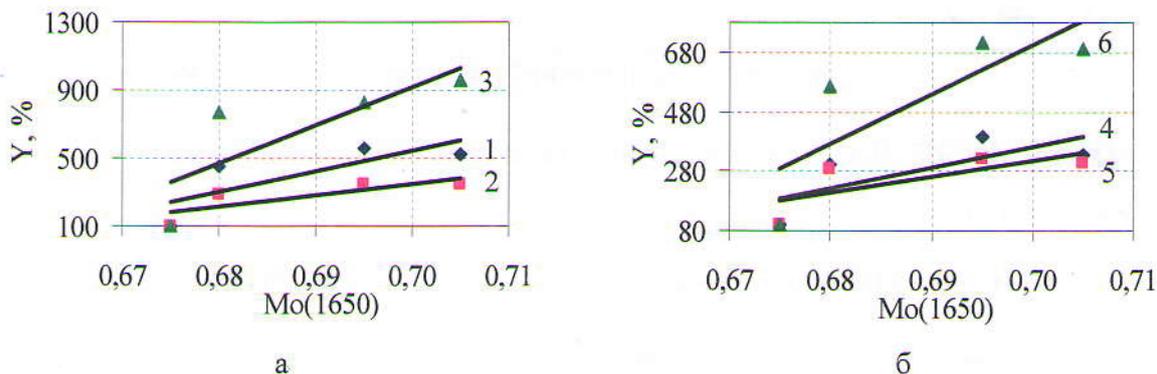


Рисунок 4 – Взаимосвязь характеристик структуры стенки волокна НСПЦ и физико-механических свойств

Y: 1 – начальный модуль упругости (E_1); 2 – деформация разрушения (ϵ_p); 3 – модуль упругости при изгибе (E_{icp}); 4 – разрушающее усилие при сжатии кольца (RCT); 5 – сопротивление сжатию короткого образца (SCT); 6 – сопротивление продавливанию (Π)

6 Взаимосвязь WRV полуфабрикатов с фундаментальными, деформационными и прочностными свойствами технической целлюлозы

Влияние водоудерживающей способности волокнистых полуфабрикатов на деформационные, прочностные и стандартные характеристики качества изучены слабо. В связи с этим были определены коэффициенты парной корреляции WRV с этими свойствами.

Установлена тесная корреляционная зависимость водоудерживающей способности с фундаментальными, деформационными и прочностными свойствами исследуемых полуфабрикатов.

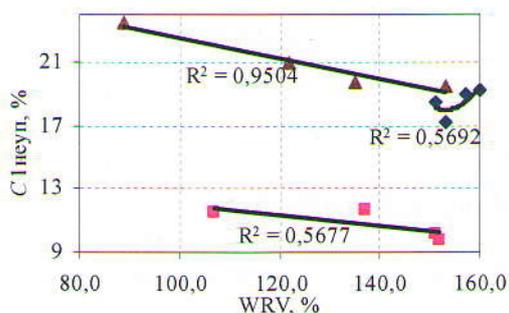


Рисунок 5 – Взаимосвязь водоудерживающей способности полуфабрикатов технической целлюлозы с относительным содержанием неупорядоченных областей целлюлозы $C_{1неуп}$
 ◆ – СЦВВ, ■ – НСПЦ, ▲ – СЛБЦ

Изменение водоудерживающей способности СЦВВ на 6 % приводит к повышению деформационных свойств (начального модуля упругости) в 5 раз, а прочностных (сопротивления продавливанию) в 7,3 раза. У НСПЦ повышение водоудерживающей способности на 44 % вызывает повышение деформационных свойств (начального модуля упругости) в 5,6 раз, а прочностных (сопротивления продавливанию) в 7,1 раза.

Значимые коэффициенты парной корреляции получены между водоудерживающей способностью и относительным содержанием неупорядоченных областей целлюлозы ($C_{1неуп}$) и относительным содержанием лигнина (рисунок 5).

7 Фундаментальные, деформационные и прочностные свойства макулатуры марки МС-5Б

Известно, что вторичные волокна из макулатуры за счет большего ороговления в процессе многократной переработки и меньшей способности к набуханию обладают значительно меньшими характеристиками деформативности.

На ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика возникла необходимость повышения бумагообразующих свойств волокна из макулатуры марки МС-5Б и усовершенствование ее композиции добавлением волокон первичного волокна СЦВВ для достижения показателей качества картона-лайнера уровня ГОСТ 7420.

На первом этапе провели сравнительную оценку фундаментальных, деформационных, прочностных и стандартных характеристик макулатуры МС-5Б и СЦВВ (таблица 6).

Из представленных данных видно, что вторичные волокна, за счет большего ороговления, имеют пониженные значения водоудерживающей способности, а также меньшую длину и грубость по сравнению с первичными волокнами СЦВВ.

Для наилучшего использования потенциала бумагообразующих свойств вторичного волокна было проведено фракционирование макулатурной массы с использованием лабораторного фракционатора ФДМ. Фракционирование осуществлялось в 1 ступень. Макулатурная масса разделялась на 2 фракции – коротко- и длинноволокнистую, которые отдельно друг от друга домалывали на лабораторной мельнице. Соотношение длинноволокнистой фракции (ДВФ) и коротковолокнистой (КВФ и мелочь) составило 60:40.

На основании полученных результатов была проведена работа по составлению композиции отливок из смеси ДВФ, КВФ и мелкого волокна.

Для каждой смеси была взята ДВФ определенной степени помола. Как компонент в смесях использовалась не размолотая КВФ со степенью помола 16 °ШР. Данный выбор объясняется тем, что КВФ вместе с мелким волокном имеет степень помола 50 °ШР, поэтому использование КВФ с большей степенью помола не целе-

сообразно, во избежание ухудшения процессов обезвоживания при формовании полотна бумаги на сеточном столе.

Таблица 6 – Сравнение фундаментальных, деформационных, прочностных и стандартных характеристик СЦВВ и макулатуры марки МС-5Б

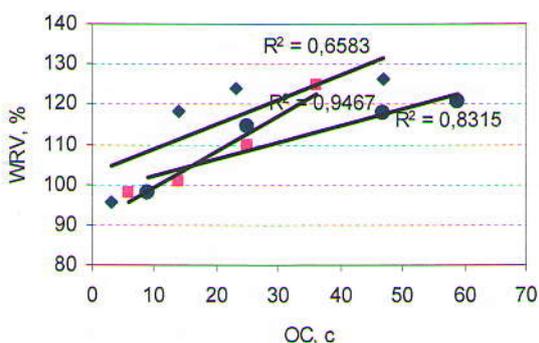
Группа свойств	Характеристика	Размерность	СЦВВ	Макулатура
-	СП	°ШР	24	20
Фундаментальные	F_1	МПа	1,35	1,044
	l_{cp}	мм	2,13	1,54
	b_{cp}	мкм	33,67	28,25
	WRV	%	152,7	97,9
	T	мкм	2,73	1,48
	Г	мкг/м	172,25	80,95
	V	см ³ /г	1,98	2,18
	L_0	м	9450	10000
Деформационные	E_1	МПа	3050	1810
	ϵ_p	%	1,49	1,55
	S_t	кН/м	565	390
	S_b	Нм	0,75	0,65
	$E_{и}$	МПа	1133	624
Прочностные	ρ	г/см ³	0,515	0,458
	P	Н	78,59	59,67
	L	м	5490	4500
	σ_p	МПа	28,3	18,5
	$J_{ис}$	кДж/м	1182	663
	A_p	мДж	70,5	55,4
Стандартные	RCT	Н	107	117
	SCT	кН/м	2,49	2
	П	кПа	386	238

Грубость не размолотых волокон длинноволокнистой фракции на 46 % больше, чем у волокон коротковолокнистой фракции, что объясняет повышенные значения характеристик деформативности – начальный модуль упругости (E_1) больше на 23 %, а также характеристик прочности – сопротивление продавливанию (П) больше на 26,5 %. Это доказывает, что грубость волокон, являясь фундаментальным свойством, оказывает заметное влияние на уровень деформационных и прочностных свойств. В связи с этим предлагается усовершенствовать входной контроль качества макулатурного сырья с оценкой грубости вторичного волокна и дальнейшим принятием решения по подготовке бумажной массы.

Была установлена тесная корреляционная зависимость водоудерживающей способности длинноволокнистой фракции, коротковолокнистой и смеси фракций с обезвоживающей способностью или водоотдачей массы (рисунок 6). Водоотдача

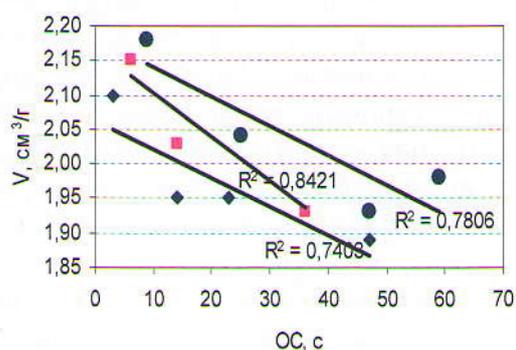
бумажной массы определяется временем фильтрования разбавленной бумажной массы через сетку № 40 на приборе Шоппер-Риглера. Это значительно более простой метод оценки бумажной массы с использованием доступной аппаратуры.

Известно, что интенсивность обезвоживания бумажной массы на сеточном столе бумагоделательной машины влияет на пухлость образуемого листа бумаги. С увеличением времени водоотдачи смеси фракций макулатурной массы в 6 раз пухлость листа бумаги снижается на 11 % (рисунок 7).



- ◆ – длинноволокнистая фракция;
- – коротковолокнистая фракция;
- – смесь фракций.

Рисунок 6 – Взаимосвязь водоудерживающей способности и обезвоживающей способности бумажной массы



- ◆ – длинноволокнистая фракция;
- – коротковолокнистая фракция;
- – смесь фракций.

Рисунок 7 – Влияние обезвоживающей способности бумажной массы на пухлость листа бумаги

Оценкой стандартных свойства смесей фракций было определено, что наилучшие показатели качества макулатурной массы наблюдаются при размоле ДВФ 35 °ШР в совокупности с неразмолотой КВФ.

Следующим этапом было определение влияния добавки в композицию макулатурной массы первичного волокна СЦВВ для повышения его потребительских свойств.

При добавлении СЦВВ в композицию макулатурной массы до 70 % средняя длина волокон повышается на 20,3 %, средняя ширина волокон на 9,8 %, а водоудерживающая способность на 13 %.

Добавка первичного волокна в разной степени влияет на повышение деформационных свойств: так начальный модуль упругости, который зависит главным образом от фундаментальных свойств волокна и наличия микронеоднородностей в плоскости листа повышается на 13 %, жесткость при растяжении – на 10,5 %, жесткость при изгибе – на 7,3 %.

Увеличение добавки целлюлозы высокого выхода в макулатурную массу приводит к повышению значений всех показателей качества.

В настоящее время показатели качества тест-лайнера ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика», вырабатываемого из 100 % макулатуры марки МС-5Б, не достигают уровня ГОСТ 7420. Установлено, что добавка СЦВВ в композицию тест-лайнера в количестве 5...10 % позволит достичь показателей качества

уровня ГОСТ. Так при добавке СЦВВ 5...10 % индекс сопротивления продавливанию превысит на 39...59 % значения ТУ, а индекс сжатия кольца – на 26...43 % и позволит достичь по этим показателям уровня ГОСТ (таблица 7).

Таблица 7 – Влияние добавки СЦВВ в композицию картона марки К-1 на показатели качества, регламентируемые ГОСТ 7420

Показатели качества картона К-1	Масса 125±7 г/м ²			Масса 175±12 г/м ²			СЦВВ 5%	СЦВВ 10%
	ГОСТ	ТУ	Факт	ГОСТ	ТУ	Факт		
Индекс П, кПа·м ² /г	3,68	3,20	3,35...3,38	3,26	2,97	3,03	4,45	4,71
Индекс RCT, Н·м ² /г	1,20	1,12	1,16...1,29	1,14	1,03	1,39	1,41	1,47

8 Рекомендации по совершенствованию технологии тест-лайнера

В качестве рекомендаций по усовершенствованию технологии тест-лайнера предложено следующее:

1. Усовершенствовать входной контроль полуфабрикатов. Проводить контроль грубости поступающего вторичного волокна с принятием решения о характере его последующей обработки.

2. Провести изменение композиции бумажной массы. Фракционирование макулатурной массы провести в соотношении длиноволокнистой и коротковолокнистой фракций 60:40 %. Размол СЦВВ проводить до степени помола 22 °ШР. Длинноволокнистую фракцию размалывать до степени помола 35 °ШР. Коротковолокнистую фракцию не размалывать. Вводить в композицию макулатурной массы СЦВВ со степень помола 22 °ШР в количестве до 10 %, что позволяет получить тест-лайнер, соответствующий ГОСТ 7420 с характеристиками уровня качества высших марок.

3. Анализ данных литературы позволяет рекомендовать обработку длиноволокнистой фракции вторичного волокна по следующему режиму: концентрация массы 4,5...5 %; ширина ножей размалывающей гарнитуры 2...2,5 мм; удельная нагрузка на кромки ножей 0,3...0,8 Вт·с/м; удельная нагрузка на поверхность ножей 150...300 Вт·с/м² и полезная удельная энергия на размол 25...40 кВт·ч/т.

4. Анализ данных литературы позволяет считать целесообразным использование гарнитуры с микроножевой поверхностью компании «Метсо», а также проведение размола макулатурной массы в многодисковых мельницах и кавитационных аппаратах, что будет способствовать возникновению сжимающих усилий с минимизацией повреждения волокон.

5. Для оперативного контроля готовности массы к отливу и оптимизации формирования структуры бумажного листа на сеточном столе предложено контролировать обезвоживающую способность бумажной массы по показателю водоотдачи, который, как показали проведенные исследования, имеет высокую корреляцию с водоудерживающей способностью, определяющей уровень деформационных и прочностных характеристик.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Получены новые знания о взаимосвязи структуры стенки волокна с физико-механическими свойствами полуфабрикатов, образующих макулатуру марки МС- 5Б.
2. С привлечением метода ИК-Фурье спектроскопии, установлено, что на величину деформационных свойств СЦВВ основное влияние оказывает относительное содержание адсорбционной воды в стенке волокна. Увеличение ее содержания на 0,1 % приводит к снижению начального модуля упругости E_1 в 5 раз, а сопротивления сжатию короткого образца SCT в 2,7 раза.
3. Показано, что относительное содержание связанной воды определяется относительным содержанием неупорядоченных областей целлюлозы с конформацией C_2 и поли- и олигосахаридов. С увеличением относительного содержания неупорядоченных областей целлюлозы $C_{2\text{неуп}}$ у СЦВВ на 2 %, содержание воды повышается на 31 %, а у лиственной НСПЦ повышение $C_{2\text{неуп}}$ на 4 % сопровождается повышением относительного содержания связанной воды на 4 %.
4. Установлено, что закономерности у НСПЦ отличаются от случая СЦВВ тем, что кроме воды еще и лигнин влияет на деформационные и прочностные свойства. У лиственной НСПЦ повышение $C_{2\text{неуп}}$ на 4 % сопровождается повышением относительного содержания связанной воды на 4 %. Повышение относительного содержания связанной воды на 0,02 % вызывает снижение грубости волокон на 6,5 %, повышению начального модуля упругости (E_1) в 5,6 раза, сопротивления продавливанию в 7,1 раза, а сопротивления сжатию короткого образца SCT в 3,2 раза.
5. Предложен расчет величины силы трения между волокнами в структуре бумаги и использованием метода определения межволоконных сил связи по методу С.Н. Иванова и ГОСТ 13648.6.
6. Показано, что водоудерживающая способность волокна, в сильной степени влияющая на деформационные и прочностные свойства, обусловлена в основном содержанием неупорядоченных областей целлюлозы ($C_{1\text{неуп}}$) и относительным содержанием обеих структурных форм лигнина ($M_0(1510)$ и $M_0(1600)$).
7. Установлено, что для производства тест-лайнера, соответствующего ГОСТ 7420 необходимо введение 5-10 % СЦВВ со степенью помола 22 °ШР в композицию бумажной массы из макулатуры марки МС-5Б, что повысит характеристики деформативности на 30...43 % и прочности на 40...50 %.
8. Сформулированы предложения по совершенствованию технологии тест-лайнера, позволяющие производить продукцию, отвечающую требованиям ГОСТ 7420, которые будут использованы при модернизации БДМ №1 ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика». Расчетный ожидаемый экономический эффект при использовании данных диссертационной работы составит – 440,45 тыс. руб/ год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Блинова, Л.А. Изменение надмолекулярной структуры волокнистых полуфабрикатов из древесины в процессе размола [Текст] / Д.А. Дулькин, Л.А. Блинова, О.И. Блинушова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 75-83.
2. Блинова, Л.А. Влияние степени помола фракций вторичного волокна на прочностные свойства картона [Текст] / Д.А. Дулькин, Л.А. Блинова, О.И. Блинушова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 85-89.
3. Блинова, Л.А. Эффективность ножевой и энштипирующей гарнитуры дисковых мельниц при размолу макулатурной массы [Текст] / Л.А. Южанинова, Д.А. Дулькин, Л.А. Блинова, В.И. Комаров // Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры: Сб. науч. тр. 7-ой Международной научно-технической конференции: Изд-во Караваево-Правда, 2006. – С. 25-30.
4. Блинова, Л.А. Контроль работы отдела массоподготовки с помощью автоматизированного метода определения фракционного состава по длине волокна в условиях ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика» [Текст] / Л.В. Кузнецова, Л.А. Блинова, Д.А. Дулькин, Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин // Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры: Сб. науч. тр. 8-ой Международной научно-технической конференции: Изд-во Караваево-Правда, 2007. – С. 26-31.
5. Блинова, Л.А. Использование элементов нано технологии в управлении качеством бумаги [Текст] / О.И. Блинушова, Д.А. Дулькин, В.А. Спиридонов, Л.А. Блинова // Химия в ЦБП: Сб. тр. Международной научно-практической конференции – Санкт-Петербург, 2008. – С. 41-56.
6. Блинова, Л.А. Исследование морфологических свойств макулатурной массы, разделенной на фракции [Текст] / Л.А. Блинова, В.И. Комаров, Д.А. Дулькин // Новейшие технологии в производстве бумаги: Сб. тр. 10-ой Юбилейной международной научно-технической конференции – Караваево, 2009. – С. 7-10.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- СЦВВ – сульфатная целлюлоза высокого выхода;
НСПЦ – нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза;
СЛБЦ – сульфатная листовая беленая целлюлоза;
СП – степень помола, °ШР;
ФГ – функциональные группы;
 $C_{1уп}$ – относительное содержание упорядоченных областей целлюлозных макромолекул с конформацией C_1 ;
 $C_{1неуп}$ – относительное содержание неупорядоченных областей целлюлозных макромолекул с конформацией C_1 ;
 $C_{2неуп}$ – относительное содержание неупорядоченных областей целлюлозных макромолекул с конформацией C_2 , а также других поли- и олигосахаридов;
 $M_o(1510)$ – относительное содержание объемного лигнина;
 $M_o(1600)$ – относительное содержание поверхностного лигнина;

$M_o(1650)$ – относительное содержание связанной воды;
 $M_o(1740)$ – относительное содержание функциональных групп (карбонильных и карбоксильных);
 Γ – грубость волокна, мг/м;
 V – пухлость, см³/г;
 T – толщина стенки волокна, мкм;
 L_0 – нулевая разрывная длина, м;
 ρ – плотность, г/см³;
 A_p – работа разрушения, мДж;
 σ_p – разрушающее напряжение, МПа;
 J_{IC} – трещиностойкость, кДж/м;
 J_{IC}^w – индекс трещиностойкости, кДж·м/кг;
 WRV – водоудерживающая способность, %;
 OC – обезвоживающая способность, с;
 L – разрывная длина, м;
 Π – сопротивление продавливанию, кПа;
 RCT – разрушающее усилие при сжатии кольца, Н;
 SCT – сопротивление сжатию короткого участка образца вдоль плоскости, кН/м;
 S_t – жесткость при растяжении, кН/м;
 S_b – жесткость при изгибе, Н·м;
 l_{cp} – среднемассовая длина волокна, мм;
 F_1 – межволоконные силы связи по Иванову, МПа;
 F_2 – прочность межволоконных сил связи на растяжение, МПа;
 F_3 – расчетная прочность электростатических сил на сдвиг, МПа;
 F_4 – силы трения между волокнами, МПа;
 b – ширина волокна, мкм;
 E_1 – начальный модуль упругости, МПа.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными гербовой печатью и подписями просим направлять по адресу:

163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, АГТУ, диссертационный совет Д 212 008 02.