

УДК 676.017

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ И КОГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОЛОКОН КАК ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© *А.И. Дернов, асп.*

Е.В. Дьякова, канд. техн. наук, доц.

А.В. Гурьев, канд. техн. наук, доц.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, 17, г. Архангельск, Россия, 163002
Тел.: +7(8182)65-00-92

Н.В. Красикова

Архангельский ЦБК, ул. Мельникова, 1, г. Новодвинск, Архангельская область,
Россия, 164900
Тел.: +79815515037

В настоящее время основными инструментами контроля за процессом получения целлюлозы являются измерение числа Каппа и анализ вязкости образцов целлюлозы различными методами.

Следует отметить, что методы оценки структурно-морфологических свойств волокон как на отдельных стадиях процесса, так и в целом используются редко. Однозначных взаимосвязей между геометрическими параметрами индивидуальных волокон и показателями готовой продукции до настоящего времени не разработано.

В связи с развитием еще одного направления оценки свойств целлюлозных волокон, основанного на измерении характеристик индивидуальных волокон в структуре материала, появляется возможность достаточно оперативно контролировать параметры качества полуфабрикатов и их реакции на технологические воздействия.

Такие базовые характеристики волокон, как их прочность непосредственно в структуре материала, геометрический размер и степень межволоконных взаимодействий, могут быть определены с использованием приборов Pulmac Zero-Span.

Авторами реализовано комплексное исследование с целью установить подобные взаимосвязи в реальном технологическом процессе получения лиственной белевой целлюлозы. Для этого изучены образцы волокон в нескольких точках технологического потока, включая варку, промывку, сортирование, все ступени отбели и завершения получением товарного полуфабриката.

В корреляционный анализ были также вовлечены результаты измерений структурно-морфологических параметров волокон, полученные независимым методом анализа с помощью установки Fiber Tester.

Статистически достоверно установлены парные линейные взаимосвязи между числом Каппа и параметрами волокна в структуре образцов.

Обнаружены высокие значения коэффициентов парной корреляции между параметрами волокна, измеренными с помощью установок Pulmac Zero-Span и Fiber Tester. В ходе корреляционного анализа доказано, что уровень собственной прочности индивидуальных волокон в структуре образцов лиственной целлюлозы формируется

за счет средних длины и ширины волокна, возрастает при выпрямлении волокон и, напротив, снижается при увеличении числа изломов и доли мелкой фракции в пробе, т.е. с повышением степени поврежденности.

Следовательно, в первом приближении решена задача контроля за изменением и формированием свойств полуфабриката при его прохождении по технологической цепочке.

Ключевые слова: лиственная беленая сульфатная целлюлоза, волокно, прочность, число Каппа, структурно-морфологические свойства, физико-механические характеристики.

На протяжении всей истории развития способов получения целлюлозы, прежде всего непрерывного сульфатного способа, разрабатывалась система оценки свойств полуфабриката на отдельных стадиях технологического процесса и готовой товарной целлюлозы, а также методология установления взаимосвязей между ними.

В настоящее время основными инструментами контроля за процессом являются измерение числа Каппа целлюлозы и анализ вязкости образцов целлюлозы различными методами. В зависимости от целевого использования целлюлозного полуфабриката в беленом или небеленом виде его свойства оцениваются обычно комплексом нескольких физико-механических характеристик (сопротивления разрыву, раздиранию, продавливанию, излому и др.). При этом методы оценки структурно-морфологических свойств волокон как в целом, так и на отдельных стадиях процесса используются редко. Однозначных взаимосвязей между геометрическими параметрами индивидуальных волокон и показателями готовой продукции до настоящего времени не разработано.

В связи с развитием еще одного направления оценки свойств целлюлозных волокон, основанного на измерении характеристик индивидуальных волокон в структуре материала, появляется возможность достаточно оперативно контролировать параметры качества полуфабрикатов и их реакции на технологические воздействия.

Такие базовые характеристики волокон, как их прочность непосредственно в структуре материала, геометрический размер и степень межволоконных взаимодействий, могут быть определены с использованием метода, реализованного в конструкции приборов Pulmac Zero-Span. Определение характеристик волокон производится по результатам испытаний воздушно-сухих, влажных или повторно увлажненных образцов при изменении расстояния между зажимами прибора от 0 до 0,6 мм [4, 5].

Указанные базовые характеристики волокон выражаются в виде трех расчетных параметров:

FS_f – собственная прочность волокон в структуре (определяется в результате испытания влажных образцов при нулевом расстоянии между зажимами);

L_f – косвенно оценивает среднюю длину волокон в структуре и представляет собой отношение прочности влажного образца, измеренной при расстоянии между зажимами 0,4 мм, к прочности влажного образца при нулевом зазоре;

B_f – мера межволоконных взаимодействий, рассчитываемая как отношение прочности сухих образцов к прочности влажных образцов (в обоих случаях при расстоянии между зажимами 0,4 мм).

Несмотря на активное внедрение метода, сведения о наличии и достоверности взаимосвязей собственной прочности волокна, средней длины и степени межволоконных взаимодействий с химическим составом полуфабриката и его физико-механическими свойствами противоречивы [1–3].

Авторами реализовано комплексное исследование с целью установить подобные взаимосвязи в реальном технологическом процессе получения лиственной беленой целлюлозы. Для этого были изучены образцы волокон в нескольких точках технологического потока, включая варку, промывку, сортирование, все ступени отбелки и завершая получением товарного полуфабриката.

Комплексный анализ свойств лиственной беленой целлюлозы проведен на базе трех полномасштабных отборов проб, результаты испытаний которых рассматривались как по отдельности, так и в усредненной форме.

Для количественного установления достоверных взаимосвязей между традиционным режимным параметром свойств – числом Каппа полуфабриката, и прочностью волокна в структуре образцов целлюлозы FS_f (в совокупности с параметрами L_f и B_f) использованы корреляционный и регрессионный анализ.

В корреляционный анализ были также вовлечены результаты измерений структурно-морфологических параметров волокон, полученные независимым методом (с помощью установки Fiber Tester), и физико-механических характеристик лабораторных образцов целлюлозы массой $1 \text{ м}^2 75 \text{ г}$. Основные результаты парного корреляционного анализа для усредненной выборки представлены в таблице, где статистически достоверные коэффициенты парной корреляции выделены полужирным шрифтом, допустимое значение коэффициента $r_{0,95} = 0,63$.

Статистически достоверно установлены парные линейные взаимосвязи между числом Каппа и параметрами волокна в структуре образцов (см. рисунок *a–в*). Постепенное снижение содержания остаточного лигнина в клеточной стенке волокон беленой лиственной целлюлозы и соответствующее снижение числа Каппа сопровождается прямо пропорциональной потерей собственной прочности индивидуальных волокон в структуре образцов и их укорочением. Коэффициенты парной линейной корреляции близки к единице.

Зависимость между числом Каппа и степенью межволоконных взаимодействий B_f имеет обратный характер ($r = -0,945$), что свидетельствует о повышении сомкнутости структуры лабораторных образцов по мере делигнификации клеточной стенки в процессах варки и отбелки целлюлозы.

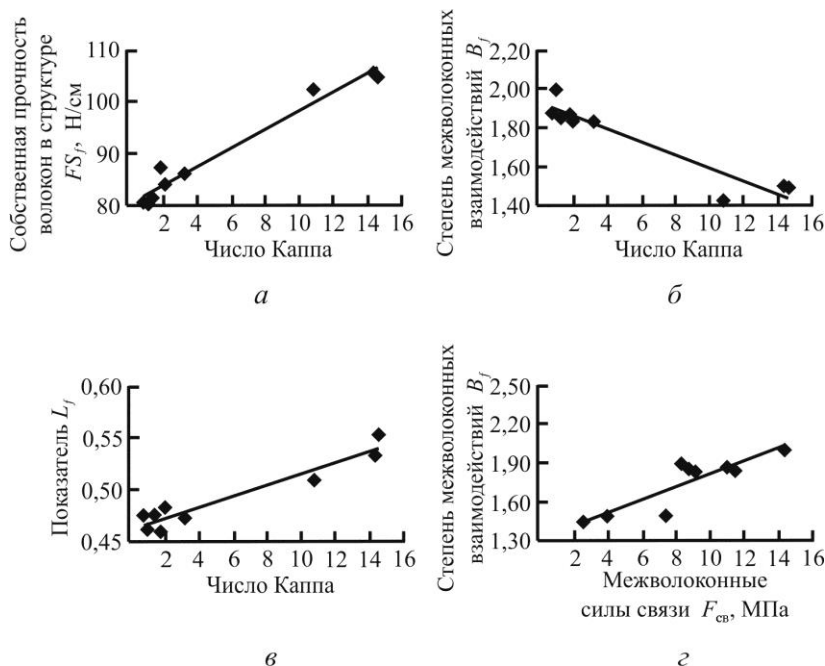
**Коэффициенты парной линейной корреляции между характеристиками
лиственной сульфатной беленой целлюлозы по усредненной выборке**

Характеристика	FS_f Н/см	L_f	B_f	Число Каппа
Число Каппа	0,9839	0,9531	-0,9448	–
Параметры волокон в структуре образцов:				
собственная прочность волокон, Н/см	–	0,9049	-0,9649	0,9390
параметр средней длины волокон	0,9049	–	-0,8957	0,9531
параметр межволоконных взаимодействий	-0,9649	-0,8957	–	-0,9448
Структурно-морфологические характеристики волокон:				
средняя длина, мм	0,8835	0,7218	-0,7472	0,8631
средняя ширина, мкм	0,8034	0,6838	-0,7926	0,7897
средний фактор формы, %	0,8552	0,8928	-0,7326	0,8977
грубость, мкг	-0,1739	0,0060	0,1140	-0,1159
угол излома, град	-0,8589	-0,9163	0,7561	-0,9011
число изломов на волокно, шт.	-0,8470	-0,8817	0,7175	0,8913
средняя длина сегмента, мм	0,8768	0,9133	-0,7623	0,9213
доля мелочи, %	-0,8857	-0,9043	0,7752	-0,9326
Физико-механические характеристики отливок целлюлозы:				
разрывная длина, м	0,4620	0,4474	-0,3006	0,4515
сопротивление раздиранию, мН	-0,3417	-0,1671	0,3601	-0,3220
жесткость при растяжении, кН/м	0,9485	0,8503	-0,8511	0,9300
деформация разрушения, %	-0,9601	-0,8827	0,9259	-0,9538
работа разрушения, МДж	-0,8868	-0,8461	0,8895	-0,8977
трещиностойкость, Дж/м	-0,9220	-0,7737	0,8651	-0,8943
силы связи по Иванову, МПа	-0,7781	-0,6913	0,8808	-0,7469

Указанные явления происходят без существенного механического воздействия на волокно, поскольку в экспериментах не был задействован лабораторный размол. Выявленные тесные взаимосвязи проиллюстрированы на рисунке и формализованы в виде линейных уравнений регрессии.

В процессе технологического воздействия на волокна, при их прохождении по потоку, неизбежно изменяется не только химический состав, но и геометрические размеры, форма, поврежденность клеточной стенки. Параметры волокна в структуре лабораторных образцов, в свою очередь, прямо или косвенно должны влиять на изменение структурно-морфологических характеристик волокон.

Обнаружены высокие значения коэффициентов парной корреляции между параметрами волокна, измеренными с помощью установок Pulmac Zero-Span и Fiber Tester. На основании данных корреляционного анализа установлено, что уровень собственной прочности индивидуальных волокон в



Взаимосвязь параметров волокон лиственной целлюлозы, измеренных альтернативными методами: $a - y = 1,8087x + 80,274; R^2 = 0,9681$; $б - y = -0,033x + 1,928; R^2 = 0,893$; $в - y = 0,005x + 0,462; R^2 = 0,908$; $г - y = 2,316x - 0,544; R^2 = 0,776$

структуре образцов лиственной целлюлозы формируется за счет средних длины и ширины волокна, возрастает при выпрямлении волокон и снижается при увеличении числа изломов и доли мелкой фракции в пробе, т.е. с повышением степени поврежденности.

Параметр L_f , косвенно характеризующий длину волокон в структуре, положительно коррелирует с геометрическими параметрами волокна и соответственно снижается при увеличении доли мелочи и числа изломов на волокне.

Параметр межволоконных взаимодействий B_f естественным образом снижается в образцах, содержащих крупные и негибкие волокна, однако усиление факторов, связанных с поврежденностью волокна, на него влияет положительно. Кроме того, этот параметр имеет достаточно высокую парную линейную корреляцию с характеристикой межволоконных сил связи, определенных методом С.Н. Иванова – альтернативным способом оценки межволоконных когезионных взаимодействий (см. рисунок, г).

Таким образом, комплексный подход к исследованию изменений свойств волокон лиственной беленой целлюлозы свидетельствует о возможности использования характеристик, измеряемых с помощью установки

Pulmac Zero-Span, в качестве универсальных параметров оценки и потенциального прогнозирования степени делигнификации и структурно-морфологических характеристик волокон полуфабрикатов. Следовательно, в первом приближении нами решена задача контроля за изменением и формированием свойств полуфабриката при его прохождении по технологической цепочке.

Кроме того, рассмотрение коэффициентов парной корреляции между параметрами индивидуальных волокон в структуре образцов лиственной целлюлозы и их физико-механическими характеристиками позволяет подойти к решению другой важной задачи – потенциальной оценке прочности и деформативности товарного полуфабриката.

На данном этапе исследований значимые коэффициенты парной линейной корреляции установлены лишь для отдельных характеристик, связанных с деформационным поведением лабораторных образцов целлюлозы. Наиболее высоким уровнем парных взаимодействий с параметрами волокон в структуре отличаются жесткость образцов при растяжении, деформация и работа разрушения, а также новая и перспективная характеристика для отдельных видов целлюлозно-бумажной продукции – трещиностойкость.

Отсутствие значимых коэффициентов корреляции со стандартными характеристиками прочности лиственной целлюлозы – разрывной длиной и сопротивлением раздиранию, по-видимому, является следствием более сложного многофакторного влияния параметров структуры индивидуальных волокон и потребует дополнительного изучения.

Таким образом, применительно к технологическому процессу получения лиственной блененной сульфатной целлюлозы как основного товарного полуфабриката для массовых видов бумаги и картона продемонстрирована применимость использования высокотехнологичного, достаточно оперативного и обладающего высоким прогнозным потенциалом метода контроля комплекса свойств волокон целлюлозы. Вместе с тем, очевидна необходимость дальнейшей апробации используемого подхода как с точки зрения расширения накопления массива данных (увеличение количества отборов), так и привлечения его для исследования других технологических процессов и других видов полуфабрикатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cowan W.F.* Testing Pulp Quality – an Alternative to Conventional Laboratory Evaluation // TAPPI Journal. 1994. Vol. 77, N 10. P. 77–81.
2. *Cowan W.F., Balint L.* Zero-Span Tensile Testing for Better Papermaking Quality Control of Pulp // 6-th International Conference on New and Available Technologies. Stockholm, SPCI, 1999.
3. *Fiserova M., Gigac J., Balbercak J.* Relationship between Fibre Characteristics and Tensile Strength of Hardwood and Softwood Kraft Pulps // Cellulose Chem. Technol. 2010. Vol. 44, N 7-8. P. 249–253.

4. T 231 pm-96. Zero-Span Breaking Strength of Pulp (Dry Zero-Span Tensile) // TAPPI Test Methods. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1996.

5. T 273 pm-95. Zero-Span Breaking Strength of Pulp // TAPPI Test Methods. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1996.

Поступила 29.08.13

Comprehensive Evaluation of Strength and Cohesiveness of Fibers as Elements of Cellulose Materials Structure

A.I. Dernov, Postgraduate Student

E.V. Dyakova, Candidate of Engineering, Associate Professor

A.V. Guryev, Candidate of Engineering, Associate Professor

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, 163002, Arkhangelsk, Russia
Tel.: +7(8182)65-00-92

N.V. Krasikova

JSC “Arkhangelsk Pulp and Paper Mill”, Melnikova, 1, 164900, Novodvinsk, Russia
Tel.: +79815515037

At present, pulp production is controlled mainly by means of the Kappa number measurement and viscosity analysis of cellulose samples using various methods.

It should be noted that methods for assessing structural and morphological properties of fibers both at individual stages and on the whole are rarely applied, and so far there has not been developed any definite correlations between the geometric parameters of individual fibers and the finished product parameters.

A new trend in assessment of cellulose fiber properties, which is based on measuring the characteristics of individual fibers in the material structure, allows us to exercise a rather prompt control of quality of semi-finished products and their response to technological impact.

Basic fiber characteristics, such as strength directly in the material structure, geometrical dimensions and interfiber interactions, can be determined using Pulmac Zero-Span testers.

The authors carried out a comprehensive study to establish such correlations in the real process of bleached hardwood pulp production. For this purpose, we tested fiber samples at workflow points, including such operations as cooking, washing, sorting, all stages of bleaching and production of a marketable semi-finished product.

The correlation analysis also includes measurement data of structural and morphological parameters of fibers, obtained by an independent analysis method using Fiber Tester.

First of all, statistically significant linear pair correlation was established between the Kappa number on the one hand, and parameters of the fiber structure in the samples on the other.

We found high coefficients of pair correlation between the fiber parameters measured by Pulmac Zero-Span and Fiber Tester. The correlation analysis shows that the strength of individual fibers in the structure of hardwood pulp samples depends on the mean fiber

length and width, increasing with fiber straightening and, conversely, declining with the growing number of sharp bends and fine fractions in the sample, i.e. with a higher degree of damage. Hence, in the first approximation we solved the problem of monitoring the changes in the properties formation of a semi-product during the manufacturing process.

Keywords: bleached hardwood sulphate pulp, fiber, strength, the Kappa number, structural and morphological properties, physical and mechanical characteristics.

REFERENCES

1. Cowan W.F. Testing Pulp Quality – an Alternative to Conventional Laboratory Evaluation. *TAPPI Journal*, vol. 77, no. 10, 1994, pp. 77–81.
 2. Cowan W.F., Balint L. Zero-Span Tensile Testing for Better Papermaking Quality Control of Pulp. *6-th International Conference on New and Available Technologies*. Stockholm, SPCI, 1999.
 3. Fiserova M., Gigac J., Balbercak J. Relationship Between Fibre Characteristics and Tensile Strength of Hardwood and Softwood Kraft Pulps. *Cellulose Chem. Technol.*, 2010, vol. 44, no 7–8, pp. 249–253.
 4. T 231 pm-96 “Zero-Span Breaking Strenght of Pulp (Dry Zero-Span Tensile)”. *TAPPI Test Methods*. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1996.
 5. T 273 pm-95 “Zero-Span Breaking Strenght of Pulp”. *TAPPI Test Methods*. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1996.
-