

УДК 676.017

В.И. Комаров, Е.В. Дьякова, М.Н. Дмитриева

Северный (Арктический) федеральный университет

Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета, заслуженный деятель науки РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, член международного научного общества EUROMECH. Имеет более 400 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.
Тел.: 8(8182) 21-61-82



Дьякова Елена Валентиновна родилась в 1977 г., окончила в 1999 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета. Имеет более 40 печатных работ в области исследования свойств полуфабрикатов для производства тарного картона.
Тел.: 8(8182) 65-00-92



Дмитриева Марина Николаевна родилась в 1987 г., окончила в 2009 г. Архангельский государственный технический университет, магистрант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета. Область научных интересов – повышение потребительских свойств тароупаковочных материалов.
Тел.: 8(8182) 65-00-92



ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖВОЛОКОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВОЛОКОН В СТРУКТУРЕ БУМАГИ

Определены межволоконные силы связи при испытании на сдвиг в плоскости слоев и на отрыв в перпендикулярном плоскости листа направлении для лабораторных образцов целлюлозы высокого выхода.

Ключевые слова: межволоконные силы связи, когезионная способность, адгезионная способность, связующее, степень разработки, критическая длина волокна.

Силы связи между волокнами традиционно считаются наиболее слабым звеном структуры бумаги как капиллярно-пористого и полидисперсного материала [1, 4, 5].

Межволоконные силы связи являются совокупностью водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса и сил трения между волокнами. Относительный вклад каждой составляющей в общее связеобразование обусловлен физико-химическими и структурно-морфологическими свойствами волокон, а также степенью их разработки. По данным исследований [4] водородные связи в отливках из хорошо размолотой целлюлозы обеспечивают примерно 75 % прочности от всех связей между волокнами, а у неразмолотых они составляют только 20 %. Остальные 25 и 80 % соответственно приходятся на

долю сил трения между сопряженными поверхностями волокон.

Известна и другая точка зрения. Стречен [6] еще в 1926 г. на основании микроскопических исследований предложил концепцию о преобладающей роли сил трения в общем связеобразовании между хорошо фибриллированными волокнами.

В целом механизм связеобразования независимо от физического или физико-химического характера формирования структуры бумаги включает процессы постепенного сближения элементов структуры за счет сил поверхностного натяжения воды, капиллярной контракции, образования межволоконных когезионных взаимодействий. Интенсивность последних зависит от количества потенциальных контактов между отдельными волокнами.

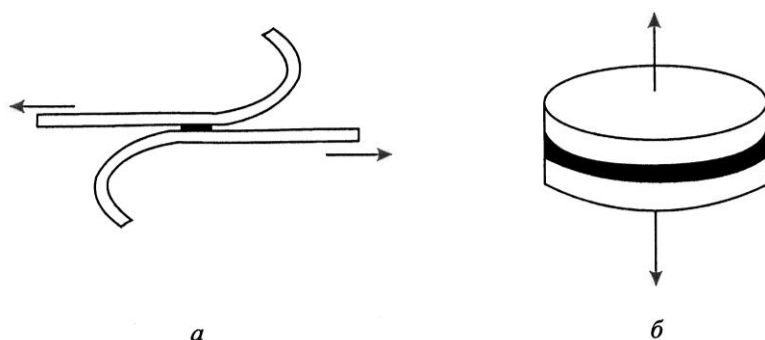


Рис. 1. Принцип измерения межволоконных сил связи при испытании на сдвиг (а) и на отрыв (б)

Поэтому с практической точки зрения расчет, а тем более строгое количественное измерение составляющих межволоконных сил связи требуют отдельного изучения и разработки новых высокоточных методов.

В практике научных исследований нашли применение методы определения суммарных сил связи независимо от их природы. Они преимущественно основаны на определении усилия разрыва двухслойных лабораторных образцов бумаги (полуфабриката) методом сдвига в плоскости слоев или методом отрыва в направлении, перпендикулярном плоскости листа (рис. 1).

Целью настоящей работы является исследование механизмов и интенсивности межволоконных взаимодействий в изотропных образцах бумаги в зависимости от структурно-морфологических характеристик волокон.

В качестве объекта исследования использовали сульфатную хвойную целлюлозу высокого выхода (ЦВВ), отличающуюся высоким содержанием всех основных химических компонентов клеточной стенки.

Для снижения влияния полидисперсности структуры лабораторных образцов на способность к связеобразованию исходную целлюлозу предварительно фракционировали по длине волокна с помощью четырехступенчатого классификатора системы Bauer McNett. Лабораторные образцы изготавливали из наибольших по массе фракций волокон ЦВВ – остатков на ситах 16 и 30 меш, которые имеют минимальную степень помола (11,0 и 11,5 °ШР), существенно отличающиеся значения средней длины волокна (3,39 и 2,31 мм) и грубости (148,7 и 77,8 мг). Характеристики исследуемых волокон представлены в табл. 1.

Для регулирования когезионной способности волокон в структуре лабораторных образцов использовали введение упрочняющей добавки (связующего) Fennobond 4000 компании «Kemira» в количестве от 2,0 до 9,5 кг/т (по товарному продукту); изменение степени разработки волокна при размоле в лабораторном ролле в диапазоне степени помола 11...48 °ШР.

Таблица 1

Структурно-морфологические характеристики основных фракций волокон сульфатной хвойной ЦВВ

Фракция волокон с сетки, меш	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Фактор формы	Содержание мелочи, %	Грубость, мг
16	3,39	34,7	89,1	3,35	148,7
30	2,31	32,8	90,6	2,46	77,8

Образцы изготовляли двухслойными. Масса 1 м² каждого слоя составляла 100 г.

В первой серии экспериментов оценивали влияние количества упрочняющей добавки на межволоконные силы связи $F_{св}$, измеренные при испытании на сдвиг по методу С.Н. Иванова [2], и на отрыв $F_{отр}$.

Кроме того, определяли собственную прочность волокон, о которой можно судить по значению нулевой разрывной длины L_0 . Несмотря на то, что этот показатель является относительным, он вполне пригоден для сравнительной оценки изменения прочности волокон в технологических процессах производства бумаги и картона.

Известно [3, 7], что при разрушении бумажного листа наблюдаются два явления: разрыв единичных волокон и их выдергивание из структуры бумаги вследствие недостаточных межволоконных сил связи. Волокно будет разрываться в том случае, если силы, удерживающие его в структуре бумаги, окажутся больше, чем его собственная прочность. Для оценки данных явлений может быть использована интегральная характеристика фундаментальных свойств технической целлюлозы – «критическая» длина волокна $l_{кр}$:

$$\frac{l_{кр}}{d_b} = \frac{\sigma_{p_0} (1,54 / \rho_1)}{2F_{св} (1,54 / \rho_2)} = \frac{\sigma_{p_0} \rho_2}{2F_{св} \rho_1},$$

где d_b – ширина волокна;

σ_{p_0} , ρ_1 – разрушающее напряжение и плотность материала при испытании на растяжение и нулевом расстоянии между зажимами разрывной машины;

$F_{св}$ – адгезионная способность волокна, определяемая по методу С.Н. Иванова;

1,54 – плотность стенки целлюлозного волокна;

ρ_2 – плотность материала при определении межволоконных сил связи.

Указанные характеристики представлены в табл. 2 в абсолютном выражении и для удобства сопоставления проиллюстрированы на рис. 2 в относительных единицах (за исключением L_0).

Установлено существенное отличие в изменении характеристик когезионной способности волокон в структуре в зависимости от особенностей свойств волокнистых фракций и принципа нагружения образцов при испытаниях – на сдвиг или на отрыв. Когезионная способность по методу С.Н. Иванова при увеличении расхода упрочняющей добавки возрастает в 1,6–2,6 раза, ее значения характеризуются выраженными максимумами в диапазоне расхода реагента от 3,5 до 6,5 кг/т для двух исследованных фракций волокон. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к понижению $F_{св}$ на 19...25 %. По-видимому, в результате сушки образцов на поверхности волокна адсорбируется избыточное количество катионного высокомолекулярного полимера, происходит образование прослоек между отдельными участками волокон, что приводит к снижению количества прямых когезионных контактов, которое не компенсируется потенциальным ростом адгезионных связей.

Прочность связей на отрыв для фракции 16 меш имеет практически линейную зависимость от расхода упрочняющей добавки и возрастает на 33 %. Для фракции 30 меш значения $F_{отр}$ достигают максимума при расходе связующего 3,5...5,0 кг/т, прирост в этом случае составляет около 50 %.

Отметим, что абсолютные значения характеристик когезионной способности при испытаниях на сдвиг и отрыв отличаются на 1-2 порядка.

Таблица 2

**Влияние расхода связующего на свойства волокон
грубых фракций сульфатной хвойной ЦВВ**

Фракция волокон с сетки, меш	Степень помола, °ШР	Расход связующего, кг/т	$F_{св}$, МПа	$F_{отр}$, МПа	L_0 , м	$l_{кр}$, мм
16	11,0	0	0,480	0,030	13900	3,04
		2,0	0,731	0,030	14500	1,70
		3,5	1,169	0,036	13750	1,09
		5,0	1,219	0,036	13900	0,87
		6,5	1,253	0,037	14650	0,94
		8,0	0,952	0,039	13950	1,18
		9,5	0,944	0,040	13350	1,16
		0	0,878	0,026	14500	1,63
30	11,5	2,0	1,168	0,031	14600	1,27
		3,5	1,389	0,039	14750	1,11
		5,0	1,378	0,037	14850	1,08
		6,5	1,180	0,036	14700	1,32
		8,0	1,113	0,032	14150	1,23
		9,5	1,107	0,031	13700	1,07

Очевидно, что в первом случае суммарная когезионная способность в большей степени обусловлена различными ее составляющими: водородными связями, силами поверхностного трения, электростатическими взаимодействиями. При испытании на отрыв, по-видимому, удастся зафиксировать лишь некоторую часть от общего количества межволоконных связей в плоскости соединения слоев, а вклад сил трения практически отсутствует.

Характер изменения критической длины волокна при увеличении добавки связующего и соответствующего поведения межволоконных сил

отличается для исследованных фракций ЦВВ. Критическая длина волокон менее грубой и короткой фракции (30 меш) прямолинейно снижается на 0,50 мм в исследованном диапазоне изменения количества связующего. Для образцов, изготовленных из фракции более грубых и длинных волокон (16 меш) критическая длина достигает минимального значения уже при расходе связующего 3,5 кг/т, а затем остается практически неизменной. При этом максимальное снижение $l_{кр}$ составило более 2,00 мм.

Таким образом, применительно к более грубым, длинным и менее разработанным волокнам использование

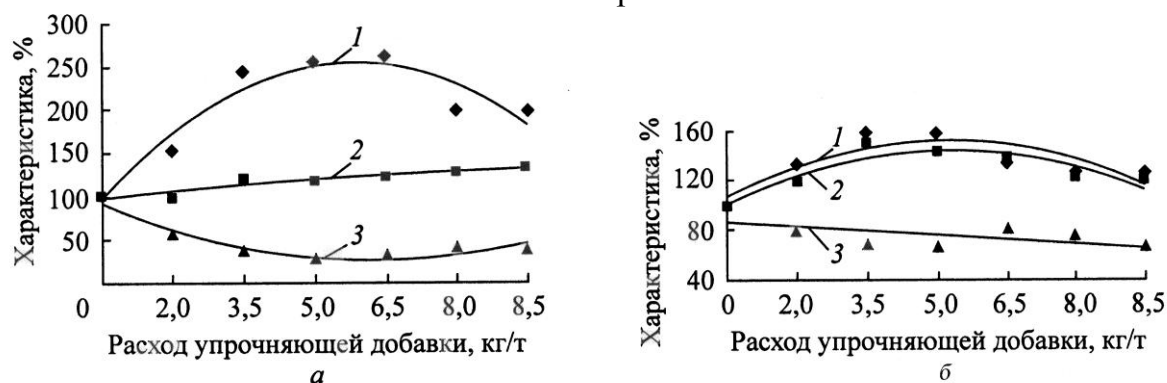


Рис. 2. Зависимость фундаментальных характеристик волокон сульфатной хвойной ЦВВ фракций 16 (а) и 30 меш (б) от расхода упрочняющей добавки: 1 – $F_{св}$; 2 – $F_{отр}$; 3 – $l_{кр}$

Таблица 3

Фракционный состав волокон сульфатной хвойной ЦВВ

Фракция волокон с сетки, меш	Доля волокон в классах по длине, мм														
	0,20... 0,50	0,50... 0,75	0,75... 1,00	1,00... 1,25	1,25... 1,50	1,50... 1,75	1,75... 2,00	2,00... 2,25	2,25... 2,50	2,50... 2,75	2,75... 3,00	3,00... 3,50	3,50... 4,00	4,00... 5,00	5,00... 7,50
16	0,002	0,002	0,002	0,003	0,006	0,011	0,016	0,028	0,074	0,114	0,098	0,273	0,215	0,144	0,013
30	0,006	0,007	0,012	0,030	0,098	0,149	0,114	0,115	0,156	0,116	0,060	0,085	0,034	0,015	0,002

упрочняющей добавки и, как следствие, повышение межволоконных сил связей, дает больший эффект с точки зрения их закрепления и предотвращения выдергивания волокон из структуры бумаги на линии разрыва.

Другими словами, с учетом интегрального характера $l_{кр}$ при разрыве образцов, изготовленных из фракции ЦВВ 16 меш без использования связующего, практически все волокна длиной менее 3,04 мм должны выдергиваться из структуры бумаги на линии разрушения. Добавка связующего в количестве 5,0...6,5 кг/т приводит к принципиальному изменению механизма разрушения образцов. Преимущественно выдергиваться из структуры должны волокна длиной менее 0,90 мм,

содержание которых во фракции составляет около 0,8 %. Следует особо подчеркнуть, что при этом собственная прочность волокон L_0 остается на одном уровне.

Подобное изменение механизма разрушения структуры проявляется и для образцов, изготовленных из фракции ЦВВ 30 меш. Однако в силу того, что волокна имеют меньшую среднюю длину, ширину и грубость, их когезионная способность изначально выше. Поэтому при разрушении образцов должен быть характерен разрыв единичных волокон с длиной более 1,63 мм. Содержание таких волокон по результатам измерений составляет около 70 % (табл. 3).

Таблица 4

Влияние степени помола на структурно-морфологические характеристики волокон сульфатной хвойной ЦВВ

Степень помола, °ШР	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Фактор формы	Содержание мелочи, %	Грубость, мг
11	3,39	34,7	89,1	0,33	148,7
18	2,84	37,5	88,0	1,33	84,8
28	2,63	37,3	87,2	2,37	80,8
38	2,54	36,9	87,8	2,75	88,5
48	2,45	36,9	87,2	3,37	79,2

Усиление адгезионного взаимодействия между элементами структуры за счет добавки связующего в количестве 5,0...6,5 кг/т сопровождается увеличением потенциально разрушающихся на линии разрыва волокон до 85 %.

Кроме того, указанные расходы связующего практически нивелируют исходные различия в свойствах волокон ЦВВ фракций 16 и 30 меш, по-

скольку значения $l_{кр}$ становятся близкими (0,90...1,10 мм).

Результаты второй серии экспериментов (табл. 4–6, рис. 3) дают представление как о влиянии на характеристики межволоконных взаимодействий степени разработки волокон, так и о совместном влиянии размола и добавки связующего. При этом для анализа были использованы данные, полученные для самой грубой фракции ЦВВ – 16 меш.

Таблица 5

Влияние степени разработки волокон сульфатной хвойной ЦВВ на фракционный состав по длине

Фракция волокон с сетки, меш	Доля волокон в классах по длине, мм														
	0,20...0,50	0,50...0,75	0,75...1,00	1,00...1,25	1,25...1,50	1,50...1,75	1,75...2,00	2,00...2,25	2,25...2,50	2,50...2,75	2,75...3,00	3,00...3,50	3,50...4,00	4,00...5,00	5,00...7,50
11	0,002	0,002	0,002	0,003	0,006	0,011	0,016	0,028	0,074	0,114	0,098	0,273	0,215	0,144	0,013
18	0,023	0,028	0,022	0,024	0,038	0,049	0,042	0,050	0,093	0,113	0,078	0,195	0,136	0,097	0,013
28	0,042	0,045	0,033	0,033	0,050	0,055	0,044	0,054	0,091	0,106	0,070	0,167	0,118	0,081	0,014
38	0,050	0,091	0,129	0,129	0,045	0,059	0,049	0,054	0,095	0,105	0,072	0,159	0,107	0,071	0,011
48	0,059	0,054	0,039	0,038	0,057	0,065	0,050	0,056	0,095	0,099	0,067	0,152	0,093	0,063	0,014

Прежде всего, следует отметить более выраженный и действенный результат влияния разработки клеточной стенки при размоле на характеристики межволоконного взаимодействия в структуре образцов по сравнению с использованием связующего. Межволоконные силы связи при испытании на сдвиг увеличиваются в 5,9 раза уже при степени помола 18 °ШР и далее непрерывно возрастают, достигая максимума в конечной точке исследованного диапазона (увеличиваются в 7,4 раза). Прочность связей на отрыв, оставаясь в абсолютном выражении на 1-2 порядка ниже, чем $F_{св}$, также резко возрастает (в 1,9 раза) и достигает максимума при 18 °ШР. Дальнейшее повышение степени помола приводит к постепенному снижению $F_{отр}$ до 0,041 МПа, что соответствует уровню этого показателя при использовании 9,5 кг/т связующего.

Таким образом, начальная разработка грубых волокон ЦВВ при размоле, сопровождающаяся фибриллизацией, увеличением гибкости и появлением мелкой фракции, способствует увеличению когезионных взаимодействий в плоскости соединения слоев и усиливает прочность связей на отрыв по сравнению с использованием связующего реагента.

Эффект усиления когезионной способности волокон при разработке клеточной стенки более ярко проявляется и в отношении критической длины волокна. Их способность удерживаться в структуре бумаги за счет когезионной составляющей резко возрастает уже при достижении степени помола 18 °ШР, при которой разрыв должен быть характерен для единичных волокон длиной более 0,65 мм. Их процент составляет 5,1.

В случае адгезионного механизма увеличения межволоконных взаимодействий подобного снижения $l_{кр}$ не наблюдается.

Таблица 6

**Влияние степени помола и расхода связующего
на свойства волокон грубой фракции* сульфатной хвойной ЦВВ**

Расход связующего, кг/т	Степень помола, °ШР	$F_{св}$, МПа	$F_{отр}$, МПа	L_0 , м	$l_{кр}$, мм
0	11	0,480	0,030	13900	3,04
	18	2,838	0,057	14300	0,65
	28	2,920	0,051	13900	0,66
	38	2,972	0,049	14100	0,88
	48	3,569	0,041	14200	0,82
3,5	11	1,169	0,036	13750	1,09
	18	3,137	0,051	15750	0,61
	28	3,615	0,064	14100	0,72
	38	3,666	0,067	14500	0,73
	48	3,646	0,050	13600	0,57
6,5	11	1,253	0,037	14650	0,94
	18	4,866	0,062	12900	0,37
	28	4,893	0,060	13550	0,37
	38	5,307	0,067	14550	0,51
	48	3,805	0,055	13700	0,87

* Фракция волокон с сетки 16 меш.

Наряду с этим необходимо отметить, что дальнейшая разработка грубых волокон ЦВВ (более 28 °ШР) приводит к повышению $l_{кр}$ на 0,15...0,20 мм. Это обусловлено неизбежным накоплением мелкой фракции волокон в массе.

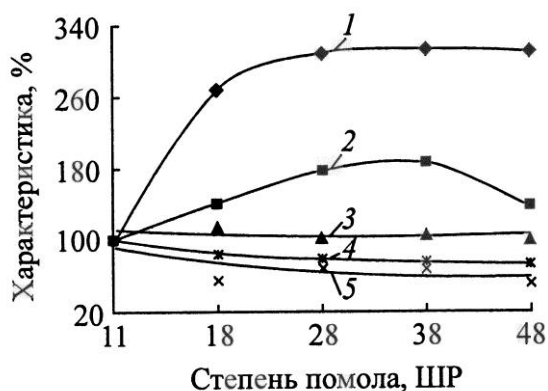


Рис. 3. Зависимость фундаментальных характеристик волокон сульфатной хвойной ЦВВ (остаток на сите 16 меш) от степени помола при расходе связующего 3,5 кг/т: 1 — $F_{св}$; 2 — $F_{отр}$; 3 — L_0 ; 4 — $l_{ср}$; 5 — $l_{кр}$

Анализ совместного влияния разработки волокна (усиление когезионных взаимодействий) и добавки связующего (адгезионная составляющая

межволоконных сил связи) показал, что при тех же условиях размол в совокупности с добавкой 3,5 и 6,5 кг/т первая составляющая вносит преимущественный вклад в общее связеобразование. При этом тенденции изменения $F_{св}$, $F_{отр}$ и $l_{кр}$, отмеченные применительно к одному фактору — размолу, в целом сохраняются.

Таким образом, лабораторные исследования межволоконных взаимодействий в структуре бумаги, основанные на измерении сдвиговых усилий и усилий отрыва, возникающих в плоскости контакта двух равнозначных слоев, а также расчет интегральной характеристики фундаментальных свойств — критической длины волокна, позволили установить следующее.

Абсолютные значения характеристик межволоконных взаимодействий при испытаниях на сдвиг и отрыв отличаются более чем на порядок. Это обусловлено различными механизмами взаимодействия волокон в структуре и вкладами отдельных составляющих межволоконных связей. В испытаниях на отрыв фиксируется лишь часть

межволоконных связей в плоскости соединения слоев без учета сил трения. При испытаниях на сдвиг, помимо когезионной и адгезионной составляющих, суммарное межволоконное взаимодействие обусловлено силами поверхностного трения и другими возможными составляющим.

По результатам определения критической длины волокна возможна оценка механизма поведения волокон на линии разрыва, в том числе определение доли волокон, способных либо сохранять целостность, либо разрушаться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов С.Н.* Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 696 с.
2. *Кларк Д.* Технология целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.
3. *Комаров В.И.* Критическая длина волокна – фактор, определяющий деформативность и прочность целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. 1993. № 4. С. 79–83. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Фляте Д.М.* Свойства бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 680 с.
5. *Фролов М.В.* Структурная механика бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1982. 272 с.
6. *Strachn J.* // BP & BMA, Tech. Sec. Proc., 6: 139, (1926); *ibid.*, 13:61, (1932); *ibid.*, 14:447, (1933).
7. *Van den Akker J.A.* Some theoretical considerations on the mechanical properties of fibrous structure // Formation and structure of paper. London, 1962. P. 205–241.

Поступила 22.12.10

V.I. Komarov, E.V. Diakova, M.N. Dmitrieva
Northern (Arctic) Federal University

Investigation of Interfibrillar Interaction in Paper Structure

Interfibrillar binding forces are determined for the laboratory samples of high-yield pulp under the shearing test in the layers plane and tear test in the perpendicular plane of a direction sheet.

Keywords: interfibrillar binding force, cohesion ability, adhesion ability, cohesive, development degree, critical fiber length.