

УДК 676.017

СВЯЗЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ (ПО КЛАРКУ) НЕРАЗМОЛОТОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЕФОРМАТИВНОСТИ И ПРОЧНОСТИ

В. И. КОМАРОВ, Я. В. КАЗАКОВ

Архангельский лесотехнический институт

Важной задачей для прогнозирования физико-механических свойств целлюлозных материалов является установление связи фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности, которые относятся к главным потребительским свойствам целлюлозно-бумажных материалов. В настоящее время при оценке качества технической целлюлозы определяют, как правило, характеристики прочности, однако характеристики деформативности, отражающие поведение материала при нагрузках меньших, чем разрушение, часто бывают более информативными. В монографии [3] указывается, что свойства целлюлозного волокна, названные Кларком фундаментальными, позволяют прогнозировать общепринятые характеристики прочности бумаги. Перед нами стояла задача исследовать влияние фундаментальных свойств целлюлозы на характеристики деформативности и прочности, получаемые при приложении к образцу различных видов механической нагрузки, и сравнить тесноту корреляции фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности.

Для проведения эксперимента в лабораторных условиях получены образцы хвойной сульфатной небеленой целлюлозы со степенью делигнификации 23...58 ед. Каппа. Различная степень делигнификации достигалась за счет изменения расхода активной щелочи на варку от 16 до 25 % и регулирования продолжительности стоянки на конечной температуре 170 °С в пределах от 40 до 95 мин при одинаковом режиме подъема температуры. Для всех образцов определены фундаментальные (по Кларку), деформационные и прочностные характеристики. На первой стадии эксперимента для исключения влияния процесса размола испытывали отливки из неразмолотой целлюлозы. Поверхностная плотность отливок составляла 75 г/м². Данные эксперимента приведены в табл. 1.

Фундаментальные свойства целлюлозы, кроме характеристики адгезии, определяли по методикам, описанным в монографии [3]. Средняя длина волокна l_{cp} изменялась в пределах 1,28...2,38 мм, грубость G волокна (масса единицы длины волокна, характеризующая тонкость и гибкость целлюлозных волокон) — от 21 до 46 дГр. Пухлость V (величина, обратная объемной массе, дающая хорошее представление о способности волокон к уплотнению во влажном состоянии) в данном эксперименте варьировалась от 1,53 до 2,25 см³/г, межволоконные силы связи $F_{св}$ по Иванову [2], характеризующие когезионную способность, составляли от 0,22 до 0,64 МПа. Собственную прочность волокна оценивали по нулевой разрывной длине L_0^* .

Для получения прочностных характеристик у лабораторных образцов определяли сопротивление разрыву P , разрывную длину L , сопро-

* L_0 определена при испытании на приборе ZM-10 с получением зависимости $P - \Delta l$ без применения специальных зажимов.

Таблица 1

Физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы

| Показатели свойств | Значения показателей при степени делигнификации, ед. Каппа | | | | | | | | | | | Среднее значение по казателя | Среднее квадратичное отклонение | Коэффициент вариации, % | | | | |
|---------------------------|--|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|
| | 22,9 | 25,3 | 27,4 | 28,0 | 34,2 | 38,8 | 39,1 | 42,3 | 44,2 | 46,0 | 48,0 | | | | 51,7 | 51,8 | 53,5 | 58,0 |
| Фундаментальные: | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $l_{ср}$, мм | 1,86 | 2,08 | 2,07 | 2,06 | 1,30 | 1,40 | 1,22 | 1,38 | 1,28 | 1,36 | 1,47 | 2,38 | 2,36 | 2,32 | 1,96 | 0,43 | 24,7 | |
| $F_{св}$, МПа | 0,64 | 0,57 | 0,61 | 0,49 | 0,22 | 0,25 | 0,25 | 0,28 | 0,25 | 0,22 | 0,26 | 0,52 | 0,46 | 0,53 | 0,59 | 0,16 | 39,0 | |
| G , дГр | 28,4 | 25,3 | 34,2 | 21,6 | 38,0 | 30,7 | 36,0 | 31,2 | 31,3 | 28,0 | 38,0 | 40,0 | 46,3 | 30,0 | 20,3 | 6,8 | 21,6 | |
| V , см ³ /г | 1,56 | 1,53 | 1,54 | 1,54 | 2,10 | 2,17 | 2,25 | 1,97 | 2,03 | 2,22 | 1,97 | 1,56 | 1,67 | 1,61 | 1,73 | 0,28 | 15,2 | |
| L_0 , м | 3000 | 3320 | 3400 | 3270 | 1220 | 1120 | 1150 | 1110 | 1240 | 1060 | 1260 | 3260 | 3240 | 3170 | 2640 | 1046 | 47,0 | |
| Прочностные: | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P , Н | 76,9 | 88,8 | 86,1 | 64,0 | 46,3 | 42,2 | 40,7 | 54,5 | 62,9 | 42,2 | 51,2 | 60,6 | 82,5 | 96,3 | 73,3 | 20,1 | 29,6 | |
| L , м | 6350 | 7200 | 7100 | 7000 | 3650 | 3300 | 3200 | 4300 | 4900 | 3300 | 4050 | 7550 | 6700 | 7550 | 5900 | 1700 | 31,0 | |
| σ_p , МПа | 41,9 | 47,6 | 48,2 | 45,2 | 18,0 | 16,1 | 15,7 | 22,3 | 26,3 | 13,2 | 21,9 | 48,8 | 42,1 | 48,7 | 36,4 | 14,0 | 42,7 | |
| A_p , мДж | 68,8 | 104,3 | 80,7 | 81,6 | 40,5 | 32,8 | 32,3 | 46,2 | 57,2 | 21,9 | 41,5 | 97,5 | 70,1 | 110,4 | 80,5 | 28,0 | 43,0 | |
| L , кПа | 296 | 336 | 419 | 388 | 186 | 153 | 156 | 233 | 277 | 141 | 236 | 377 | 341 | 366 | 238 | 93 | 34,0 | |
| R , мН | 157 | 167 | 176 | 165 | 165 | 142 | 139 | 141 | 138 | 149 | 181 | 150 | 184 | 181 | 124 | 155 | 11,0 | |
| Деформационные: | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| E_1 , МПа | 4550 | 4640 | 4850 | 5500 | 2180 | 2190 | 2540 | 2490 | 2950 | 2240 | 3310 | 5000 | 5080 | 4360 | 4150 | 1205 | 32,0 | |
| E_2 , МПа | 1110 | 1360 | 1810 | 1070 | 390 | 670 | 810 | 820 | 810 | 664 | 520 | 1226 | 1410 | 1260 | 790 | 951 | 42,0 | |
| ϵ_p , % | 1,42 | 1,84 | 1,54 | 1,52 | 1,40 | 1,30 | 1,20 | 1,40 | 1,50 | 1,00 | 1,90 | 1,71 | 1,38 | 1,90 | 1,66 | 0,24 | 16,2 | |
| EI , мН·см ² | 108 | 114 | 132 | 142 | 109 | 95 | 96 | 111 | 104 | 95 | 109 | 124 | 144 | 148 | 124 | 18 | 15,0 | |
| $E_{изг}$, МПа | 4430 | 4445 | 5500 | 5290 | 1910 | 1565 | 1560 | 2200 | 2250 | 1320 | 2280 | 4720 | 4810 | 4560 | 3900 | 3382 | 45,0 | |
| G_0 , МПа | 745 | 777 | 792 | 775 | 471 | 477 | 417 | 552 | 519 | 426 | 518 | 734 | 519 | 697 | 653 | 145 | 23,0 | |

тивление продавливанию Π и раздиранию R по стандартным методикам, разрушающее напряжение σ_p , работу разрушения A_p — по методикам, описанным в работе [6]. Характеристики деформативности получены при приложении растягивающей (модули упругости E_1 и E_2 , деформация разрушения ϵ_p), изгибающей (жесткость при изгибе EI , модуль упругости при изгибе $E_{изг}$) и сдвиговой (динамический модуль сдвига G_0) нагрузок по методикам [1, 4, 6].

Для выяснения степени варьирования значений величин проведена статистическая обработка результатов эксперимента. Значение коэффициента вариации v у фундаментальных характеристик изменяется от 15 (пухлость) до 47% (нулевая разрывная длина). Отсюда следует, что, во-первых, задача получения образцов с различными значениями характеристик фундаментальных свойств успешно реализована, во-вторых, изменение степени делигнификации неравнозначно влияет на изменение фундаментальных свойств. Это подтверждает вывод Кларка [3] о том, что знание величины степени делигнификации, являющейся количественной характеристикой химического состава технической целлюлозы, не характеризует всеобъемлюще состояние поверхности волокна, которое во многом определяет бумагообразующие, а следовательно, и механические свойства целлюлозы.

Вариация характеристик прочности составляет в данном эксперименте от 11 (сопротивление раздиранию) до 43% (разрушающее напряжение и работа разрушения), а характеристик деформативности — от 15 (жесткость при изгибе) до 45% (модуль упругости при изгибе). Разные величины варьирования исследуемых характеристик объясняются избирательным влиянием на них фундаментальных свойств целлюлозы, что хорошо иллюстрируют данные табл. 2, в которой представлены коэффициенты парной корреляции r .

В условиях данного эксперимента при сильном варьировании фундаментальных характеристик отмечены высокие значения коэффициентов парной корреляции для большинства исследуемых характеристик, за исключением грубости. На характеристики прочности, полученные при приложении растягивающей нагрузки (P , L и σ_p), сильное влияние оказывают средняя длина волокна, адгезия, собственная прочность волокна и пухлость ($r > 0,93$), а на сопротивление продавливанию — пухлость ($r = -0,92$). Показатель сопротивления раздиранию в большей степени зависит от грубости и собственной прочности волокна.

Таблица 2

Корреляция фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности

| Характеристика | Фундаментальные свойства | | | | |
|----------------|--------------------------|----------|--------|----------|-------|
| | l_{cp} | $F_{св}$ | v | Γ | L_0 |
| P | 0,933 | 0,878 | -0,959 | -0,010 | 0,953 |
| L | 0,938 | 0,888 | -0,970 | -0,005 | 0,963 |
| σ_p | 0,932 | 0,913 | -0,979 | -0,012 | 0,975 |
| A_p | 0,881 | 0,844 | -0,906 | -0,119 | 0,894 |
| Π | 0,845 | 0,769 | -0,918 | 0,112 | 0,887 |
| R | 0,363 | 0,180 | -0,378 | 0,455 | 0,377 |
| E_1 | 0,917 | 0,861 | -0,943 | 0,047 | 0,958 |
| E_2 | 0,823 | 0,765 | -0,826 | 0,168 | 0,856 |
| ϵ_p | 0,700 | 0,690 | -0,751 | -0,205 | 0,702 |
| EI | 0,847 | 0,640 | -0,770 | 0,095 | 0,794 |
| $E_{изг}$ | 0,921 | 0,912 | -0,973 | -0,002 | 0,980 |
| G_0 | 0,754 | 0,758 | -0,877 | 0,077 | 0,788 |

Корреляция фундаментальных характеристик с деформационными в целом выражена меньше, чем с прочностными, хотя коэффициенты корреляции имеют достаточно высокие значения. Отметим тесную корреляцию средней длины волокна, адгезии, собственной прочности и пухлости с модулями упругости при растяжении и изгибе.

Одновременное влияние многих фундаментальных характеристик на деформативность и прочность требует разработки интегрального показателя. Очевидно, таким показателем может быть критическая длина волокна, применяющаяся для оценки свойств композитных материалов и учитывающая зависимость свойств материала от геометрических размеров, прочности и адгезии отдельных волокон в совокупности [5]. По вопросу тесноты корреляции характеристик деформативности и прочности существуют различные мнения. В нашем эксперименте у образцов целлюлозы, не подвергавшейся размолу, коэффициенты парной корреляции данных характеристик достаточно высоки (табл. 3).

Таблица 3

**Корреляция прочностных свойств целлюлозы
с характеристиками деформативности**

| Характеристика | Прочностные свойства | | | | | |
|----------------|----------------------|-------|------------|-------|-------|-------|
| | P | L | σ_p | A_p | Π | R |
| E_1 | 0,925 | 0,940 | 0,946 | 0,842 | 0,911 | 0,425 |
| E_2 | 0,859 | 0,861 | 0,867 | 0,761 | 0,878 | 0,425 |
| ϵ_p | 0,825 | 0,806 | 0,799 | 0,935 | 0,710 | 0,015 |
| EI | 0,823 | 0,817 | 0,801 | 0,760 | 0,822 | 0,410 |
| $E_{изг}$ | 0,951 | 0,963 | 0,975 | 0,872 | 0,939 | 0,411 |
| G_0 | 0,785 | 0,801 | 0,818 | 0,723 | 0,818 | 0,589 |

Тесная связь исследуемых характеристик позволяет говорить о возможности прогнозирования величин не только прочностных, но и деформационных характеристик целлюлозного материала с использованием его фундаментальных свойств. Для проверки этой гипотезы по данным эксперимента проведен регрессионный анализ. Аппроксимация экспериментальных данных уравнениями вида

$$Y = b_0 + b_1 l_{cp} + b_2 F_{cb} + b_3 V + b_4 \Gamma + b_5 L_0; \quad (1)$$

$$Y = b_0 l_{cp}^{b_1} F_{cb}^{b_2} V^{b_3} \Gamma^{b_4} L_0^{b_5} \quad (2)$$

позволяет определить коэффициенты уравнений регрессии.

В монографии [3] приведено уравнение связи для вычисления некоторых прочностных свойств целлюлозы через ее фундаментальные характеристики и отмечено, что для различных типов целлюлозы значения коэффициентов могут существенно отличаться. Коэффициенты уравнений регрессии для сульфатной хвойной небеленой целлюлозы, не подвергавшейся размолу, представлены в табл. 4. Коэффициенты уравнения (2) позволяют оценить вклад каждой из фундаментальных характеристик в показатели деформативности и прочности. При таком подходе можно говорить о значительном влиянии собственной прочности волокна и пухлости на первоначальный модуль упругости, а также средней длины волокна и пухлости на длительный модуль упругости при растяжении. Длина волокна, адгезия и пухлость существенно влияют на величину показателя жесткости при изгибе. Прочность волокна и пухлость важны для модуля сдвига. Высокие значения коэффициента множественной корреляции (у характеристик прочности $r_m = 0,70 \dots 0,95$, деформативности $r_m = 0,55 \dots 0,85$) и низкая средняя относительная