

УДК 676. 017.

В.И. Комаров, М.Ю. Кузнецова

Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 печатных трудов в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



Кузнецова Мария Юрьевна родилась в 1974 г., окончила в 1997 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 10 печатных трудов в области исследования деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.



**ВЛИЯНИЕ РАСХОДА КАТИОННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА
В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ
НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА БУМАГИ**

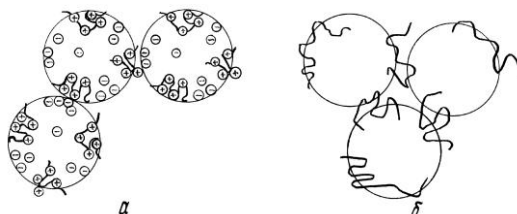
Показано, что увеличение прочности образцов при увеличении расхода флокулянта обусловлено ростом вязкоупругих свойств. Характер деформирования бумаги в присутствии полиакриламида в композиции как при рН 5, так и при рН 9 определяется процессами, происходящими в конечной области замедленно-упругих деформаций, а также трещиностойкостью на последней стадии деформирования.

катионный полиакриламид, бумага, вязкоупругие свойства, работа разрушения, абсорбируемая энергия разрушения (ТЕА), жесткость при изгибе, жесткость при растяжении, межволоконные силы связи, разрушающее напряжение.

Данная статья является продолжением серии работ, посвященных исследованию влияния различных факторов наполнения на вязкоупругие свойства бумаги [2].

При выработке писчих и печатных видов бумаг для удержания наполнителей широко применяют различные вспомогательные вещества, в том числе флокулянты, которые обладают гораздо большей способностью к удержанию наполнителей, чем соединения алюминия. Для флокулянтов со средней молекулярной массой менее $0,4 \cdot 10^6$ справедлив механизм мозаичного сцепления (рис. 1, а), когда полимер адсорбируется на отдельных участках поверхности частиц наполнителя. Для флокулянтов с молекулярной массы более $2,0 \cdot 10^6$ справедлив мостичный механизм, при котором крупные молекулы флокулянта связываются с наполнителем и мелким во-

Рис. 1. Механизмы флокуляции:
а – заплаточный, *б* – мостиковый



локном (рис. 1, *б*), образуя крупные флокулы, которые хорошо задерживаются в бумажном полотне [4].

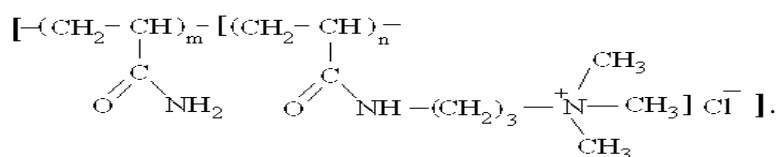
Наиболее часто используемый мостиковый химикат – полиакриламид (ПАА) большой молекулярной массы, образуя физические мостики, дает «твердые» флокулы и обеспечивает, таким образом, удержание. ПАА по химическому составу представляет собой сополимер акриловой кислоты и акриламида. На сегодняшний день существуют различные анионные и катионные модификации на основе данного сополимера, которые также называют ПАА. Они могут иметь соответствующие технические названия и названия торговых марок. Химическая формула ПАА: $[-CH_2-CH(CONH_2)-]_n$.

В настоящее время ПАА используют почти со всеми видами технической целлюлозы и механических масс в композиции бумаги. В зависимости от химической среды и способа модификации он может быть катионным или анионным, существуют также неионогенные марки модифицированного ПАА. Лучше всего флокулирующее действие ПАА проявляется в присутствии сернокислого глинозема или любой другой соли алюминия, полимерные ионы которого способны к образованию координационной связи с волокнами целлюлозы и наполнителей.

Важной характеристикой ПАА является молекулярная масса, от нее в основном зависит механизм удержания наполнителей и мелкого волокна в полотне бумаги. Кроме того, существенную роль играет форма макромолекул, зависящая от содержания диссоциированных групп, рН среды, температуры и содержания низкомолекулярных примесей. Диссоциация ионогенных групп ПАА приводит к изменению размеров макромолекул и взаимному отталкиванию одноименно заряженных звеньев. Считают, что ПАА в растворе существует не в виде нитей, а в виде вытянутых клубков, состоящих из молекул [1]. Флокуляция улучшается при возрастании молекулярной массы. Кроме того, ПАА является не только флокулянт, но и эффективным связующим. Заряженные положительно за счет амидных и карбоксильных групп молекулы ПАА способствуют связыванию целлюлозных волокон. Эффект связующего действия ПАА усиливается в присутствии ионов алюминия.

В данной статье представлены результаты исследований влияния расхода вводимого в бумажную массу флокулянта «Praestol» марки 852 ВС (катионный ПАА) на вязкоупругие, прочностные и деформационные свойства бумаги. Производитель флокулянта – российско-германское предприятие ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь». Флокулянт обладает средней ка-

тионной активностью (содержание неионогенных амидных и диссоциирующих катионных групп составляет $(45 \pm 5) \%$), приблизительная молекулярная масса $9 \cdot 10^6$. Рабочий интервал применения по значению pH составляет от 1 до 14. Техническое название – полиакриламид катионный, химическое – сополимер акриламида и 3-(пропеноиламино)пропилтриметиламмоний хлорида. Структурная формула



Для эксперимента были изготовлены лабораторные образцы бумаги с различным расходом флокулянта «Praestol» (50, 100, 150, 200 и 250 г/т), а также без него в кислой (pH 5) и щелочной (pH 9) средах. pH в кислой области регулировали сульфатом алюминия, в щелочной – гидроксидом натрия. Необходимое для достижения заданного значения pH среды количество химикатов определяли опытным путем.

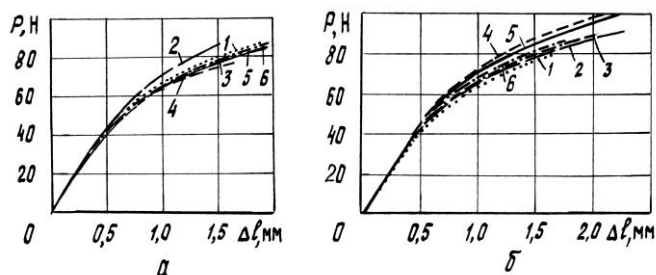
Состав отливок: 85 % лиственной и 15 % хвойной сульфатной беленой целлюлозы, размолотой до 30 °ШР. Масса 1 м^2 – 70 г. У образцов были определены прочностные, деформационные и вязкоупругие характеристики.

Варьирование расхода катионного полиакриламида приводит к различным изменениям в структуре материала. Соответственно изменяются и вязкоупругие свойства, которые определяют характер деформирования материала. Изучение вопроса о влиянии расхода катионного ПАА на характеристики вязкоупругости позволит с большей вероятностью прогнозировать производство бумаги с заданными свойствами.

Печатные виды бумаги на практике редко испытывают разрушающие нагрузки, но важно не допустить при ее переработке или использовании значительных необратимых (пластических) деформаций. Задача данного исследования – установить какая из составляющих работы разрушения определяет характер деформирования бумаги, а также какие стадии деформирования наиболее подвержены изменениям при варьировании расхода ПАА в кислой и щелочной средах.

На рис. 2 представлены кривые зависимости $P - \Delta l$ (усилие – удлинение) образцов бумаги, изготовленной с различным расходом ПАА ($P_{\text{ПАА}}$)

Рис. 2. Кривые зависимости $P - \Delta l$ образцов бумаги, изготовленной при pH 5 (а) и 9 (б) с различным расходом катионного полиакриламида $P_{\text{ПАА}}$: 1 – 0 г/т; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200; 6 – 250 г/т



в кислой и щелочной средах. Как видно из рис. 2, характер деформирования образцов с ростом расхода ПАА изменяется в обоих случаях. В кислой среде (рис. 2, а) при малых добавках флокулянта вязкоупругость несколько снижается по сравнению с исходным значением, а при больших (200 и 250 г/т) вязкоупругость и прочность растут. Следовательно, эффект упрочнения бумаги полиакриламидом в присутствии ионов алюминия заметен только при больших добавках флокулянта. В щелочной среде (рис. 2, б) практически во всем диапазоне изменения расхода флокулянта прочность и удлинение до разрыва у испытуемых образцов выше, чем у исходных, и только при максимальной добавке ПАА (250 г/т) вязкоупругие свойства понижаются, что, по-видимому, связано с избыточной флокуляцией волокон при формировании листа.

Величины работы разрушения и работ, затрачиваемых на определенных этапах деформирования, при изменении расхода ПАА представлены в табл. 1. Графики рис. 3 отражают связь между изменением расхода ПАА в кислой и щелочной средах и относительным вкладом составляющих работы разрушения в общую работу.

Из данных табл. 1 и рис. 3 следует, что вклад составляющих A_y и A_{3-y} в работу разрушения A_p при изменении pH бумажной массы изменяется незначительно. Наиболее стабилен вклад A_{3-y} . Характер изменений, происходящих с относи-

Таблица 1
Зависимость работы разрушения и ее составляющих от расхода флокулянта в кислой (числитель) и щелочной (знаменатель) средах

$P_{\text{ПАА}}$, г/т	A_y	A_{3-y}	$A_{\text{п}}$	$A_{\text{т}}$	A_p
	мДж				
0	4,3	33,0	38,3	32,7	108,3
	5,9	25,2	29,9	28,8	89,9
50	6,1	20,4	19,4	35,1	81,0
	3,8	36,7	55,1	39,8	135,4
100	4,2	33,9	39,4	30,4	107,9
	6,6	30,5	36,7	50,8	124,6
150	2,4	28,1	31,4	22,6	84,5
	7,4	32,7	35,1	60,2	135,4
200	2,7	33,2	34,5	45,9	116,3
	11,0	35,4	59,2	54,5	160,1
250	5,7	43,4	60,3	32,7	142,1
	2,6	29,8	32,0	34,6	99,0

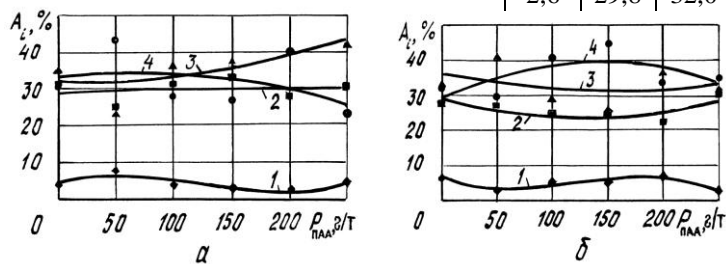


Рис. 3. Зависимость относительного вклада составляющих в работу разрушения A_p от расхода полиакриламида $P_{\text{ПАА}}$ при pH 5 (а) и 9 (б): 1 – A_y – работа в упругой зоне деформирования; 2 – A_{3-y} – работа в замедленно-упругой зоне деформирования; 3 – $A_{\text{п}}$ – работа, затрачиваемая на деформирование образца от начала развития пластических деформаций до зоны предразрушения; 4 – $A_{\text{т}}$ – работа, затрачиваемая на развитие трещины

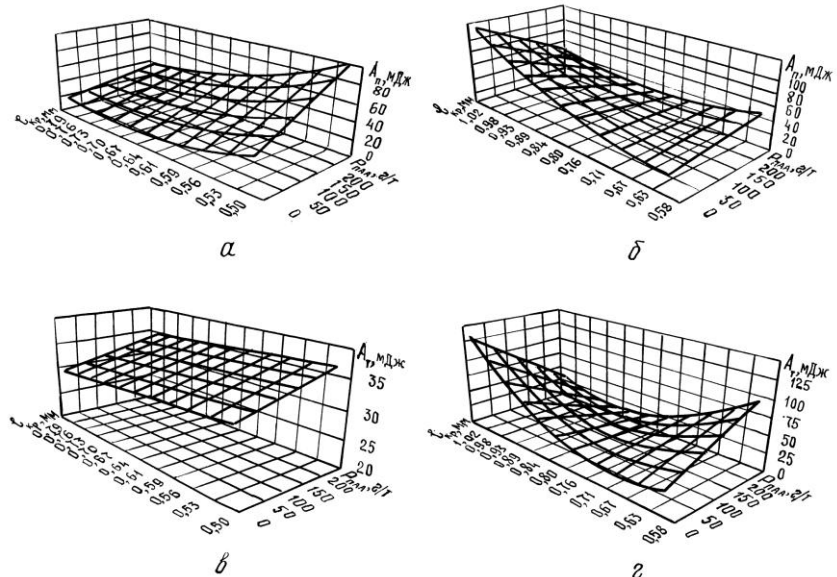


Рис. 4. Влияние «критической» длины волокна при различных расходах катионного полиакриламида $P_{ПАА}$ на A_p (а, б) и A_t (в, г) при рН 5 (а, в) и рН 9 (б, г)

тельной долей A_y в кислой и щелочной средах, при увеличении расхода ПАА отличается: при рН 5 доля A_y снижается, а при рН 9 – растет, что свидетельствует о различии в изменении характера деформирования данных образцов при увеличении расхода ПАА.

Более существенные изменения наблюдаются у составляющих A_t и A_p , причем прямо противоположного характера. В кислой и щелочной средах относительная доля A_p при расходах ПАА, превышающих 150 г/т, растет, доля A_t при этом понижается. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что вязкоупругость исследуемых образцов бумаги определяется процессами, происходящими в конечный период замедленно-упругой деформации (после наступления интенсивного развития пластических деформаций) и трещиностойкостью в области развития трещин.

Суммарная доля работ A_y и A_{3-y} , совершаемых на участках деформирования, за пределами которых начинаются нежелательные пластические деформации, остается практически постоянной.

На рис. 4, 5 приведены зависимости некоторых характеристик вязкоупругости в виде поверхности отклика от двух факторов. Из рис. 4, а видно, что при рН 5 величина A_p растет с увеличением расхода ПАА и снижением $l_{кр}$, а при рН 9 (рис. 4, б) рост A_p при увеличении расхода флокулянта ПАА отмечен лишь при низких значениях $l_{кр}$. Из рис. 4, в, г следует, что зависимости A_t от $l_{кр}$ и расхода ПАА аналогичны рис. 4, а, б при соответствующих рН среды. Представленные на рис. 4 данные позво-

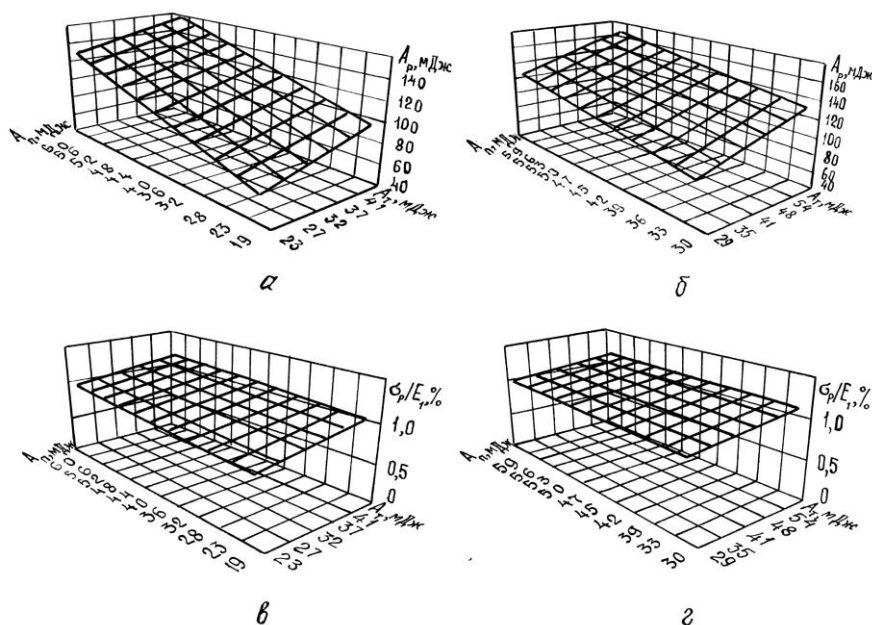


Рис. 5. Влияние изменения работ A_n и A_T при варьировании расхода катионного полиакриламида на A_p (а, б) и соотношение σ_p/E_1 (в, г) при pH 5 (а, в) и 9 (б, г)

ляют сделать вывод о том, что в щелочной среде ПАА вызывает более значительные изменения вязкоупругих свойств.

Из рис. 5, а, б следует, что общая работа A_p увеличивается с ростом A_T и A_n , что согласуется с данными, приведенными в табл. 1. В кислой среде рост A_p более заметен с увеличением A_n , в щелочной – с увеличением A_T .

На рис. 5, в, г приведено изменение соотношения σ_p/E_1 при изменении A_n и A_T . Как в кислой, так и в щелочной среде оно остается постоянным.

В табл. 2 представлены данные о влиянии количества вводимого ПАА в кислой и в щелочной средах на фундаментальные, прочностные и деформационные характеристики бумаги, в табл. 3 – изменение коэффициентов корреляции между исследуемыми характеристиками. На рис. 6 приведены зависимости, показывающие изменение исследуемых характеристик с ростом расхода катионного ПАА (величины на рис. 6 выражены в процентах; за 100 % принята величина, соответствующая исходному образцу, т.е. без добавления ПАА).

Как следует из данных табл. 3 и рис. 6, а, б, увеличение расхода ПАА в кислой среде способствует росту межволоконных сил связи и нулевой разрывной длины, которая несколько повышается по сравнению с исходным значением. В щелочной среде с увеличением вводимого количества ПАА силы связи снижаются, а собственная прочность волокна остается на прежнем уровне. Представленные на рис. 6, а, б данные согласуются с приведенными на рис. 3, где заметно увеличение относительного вклада

Таблица 2

Влияние расхода флокулянта «Praestol» при отливе в кислой (числитель) и щелочной (знаменатель) средах на прочность и деформативность бумаги

$P_{ПАА}$, г/т	$F_{св}$, МПа	L_0 , м	ρ , г/см ³	δ , мкм	L , м	σ_p , МПа	$P_{отн}$, кПа	$R_{отн}$, мН	$l_{кр}$, мм	E_1 , МПа	ε_p , %	$E_{\delta} \cdot 10^{-3}$, Н/м	σ_p/E_1 , %	EI , мН·см ²	ТЕА, Дж/м ²	Индекс, ТЕА, Дж/г
0	1,32*	7689	<u>0,73</u>	<u>86,2</u>	<u>9356</u>	67,87	443	<u>830</u>	<u>0,497</u>	<u>6959</u>	<u>1,89</u>	600	<u>0,98</u>	33,4	<u>72,2</u>	<u>1,15</u>
	1,85	9463	<u>0,76</u>	<u>81,8</u>	<u>8666</u>	66,25	493	<u>691</u>	<u>0,625</u>	<u>6992</u>	<u>1,73</u>	571	<u>0,95</u>	34,3	<u>59,9</u>	<u>0,96</u>
50	<u>1,45</u>	<u>8418</u>	<u>0,76</u>	<u>84,3</u>	<u>9130</u>	<u>69,00</u>	<u>472</u>	<u>839</u>	<u>0,698</u>	<u>7133</u>	<u>1,52</u>	<u>601</u>	<u>0,97</u>	<u>39,3</u>	<u>54,0</u>	<u>0,85</u>
	1,47	9632	0,75	87,2	9261	69,81	469	825	0,824	6624	2,24	578	1,05	38,3	90,3	1,37
100	<u>1,38</u>	<u>7334</u>	<u>0,73</u>	<u>86,6</u>	<u>9074</u>	<u>66,08</u>	<u>425</u>	<u>1085</u>	<u>0,606</u>	<u>6824</u>	<u>1,92</u>	<u>591</u>	<u>0,97</u>	<u>34,2</u>	<u>71,9</u>	<u>1,14</u>
	1,76	8614	0,76	86,8	9238	70,10	371	700	0,585	6503	2,09	564	1,08	34,2	83,1	1,26
150	<u>1,21</u>	<u>8100</u>	<u>0,73</u>	<u>84,8</u>	<u>8346</u>	<u>60,63</u>	<u>309</u>	<u>839</u>	<u>0,787</u>	<u>7294</u>	<u>1,66</u>	<u>619</u>	<u>0,83</u>	<u>37,6</u>	<u>56,3</u>	<u>0,91</u>
	1,55	9772	0,79	83,4	10136	79,73	486	673	0,637	7384	2,08	616	1,08	39,9	90,3	1,38
200	<u>1,36</u>	<u>8661</u>	<u>0,77</u>	<u>83,8</u>	<u>9017</u>	<u>69,44</u>	<u>461</u>	<u>861</u>	<u>0,739</u>	<u>6772</u>	<u>2,03</u>	<u>567</u>	<u>1,03</u>	<u>43,3</u>	<u>77,5</u>	<u>1,20</u>
	1,54	10270	0,79	84,4	10232	80,5	497	471	1,020	7067	2,38	596	1,14	41,1	106,7	1,61
250	<u>1,59</u>	<u>8436</u>	<u>0,78</u>	<u>82,6</u>	<u>9632</u>	<u>75,25</u>	<u>467</u>	<u>704</u>	<u>0,616</u>	<u>6785</u>	<u>2,31</u>	<u>560</u>	<u>1,11</u>	<u>41,9</u>	<u>94,7</u>	<u>1,47</u>
	1,30	8968	0,72	87,8	9206	65,99	464	794	0,719	6969	1,77	612	0,95	40,7	66,0	1,05

Примечание. Жирным шрифтом выделены величины характеристик, принятые на рис. 6 за 100 %.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции вязкоупругих характеристик с деформативностью и прочностью образцов бумаги, изготовленной с различными расходами катионного ПАА при pH 5

Характеристики	TEA, Дж/м ²	$l_{кр}$, мм	σ_p/E_1 , %	A_y , мДж	A_{3-y} , мДж	$A_{п1}$, мДж	$A_{т1}$, мДж	A_{p1} , мДж	A_y , %	A_{3-y} , %	$A_{п1}$, %	$A_{т1}$, %
P_p , Н	0,75	-0,57	0,97	0,69	0,54	0,56	0,55	0,75	0,24	-0,45	0,15	0,01
σ_p , МПа	0,78	-0,39	0,97	0,66	0,54	0,58	0,56	0,76	0,22	-0,46	0,20	0,02
ε_p , %	0,99	-0,36	0,78	0,06	0,97	0,93	0,31	0,99	-0,51	0,27	0,84	-0,53
E_1 , МПа	-0,82	0,44	-0,85	-0,16	-0,72	-0,62	-0,64	-0,84	0,30	0,09	-0,52	0,11
$P_{отн}$, кПа	0,47	-0,46	0,86	0,66	0,19	0,18	0,75	0,47	0,41	-0,74	-0,16	0,42
R , мН	-0,36	-0,06	-0,34	-0,26	-0,23	-0,32	-0,07	-0,31	-0,07	0,15	-0,16	0,10
$F_{св}$, МПа	0,37	-0,90	0,49	0,49	0,32	0,35	0,16	0,40	0,20	-0,15	0,01	-0,12
L_0 , м	0,20	0,56	0,33	0,06	-0,05	-0,05	0,52	0,13	0,05	-0,49	0,01	0,42
L , м	0,71	-0,73	0,90	0,73	0,54	0,58	0,41	0,71	0,28	-0,36	0,12	-0,09
EI , мН·см ²	0,40	0,57	0,46	0,02	0,17	0,15	0,56	0,34	-0,11	-0,38	0,22	0,28
A_y , мДж	0,19	-0,45	0,54	1,00	0,01	0,15	0,05	0,18	0,82	-0,57	-0,44	0,11
A_{3-y} , мДж	0,94	-0,41	0,64	0,01	1,00	0,98	0,08	0,95	-0,56	0,47	0,89	-0,72
$A_{п1}$, мДж	0,92	-0,42	0,63	0,15	0,98	1,00	-0,05	0,92	-0,43	0,46	0,82	-0,78
$A_{т1}$, мДж	0,35	0,00	0,63	0,05	0,08	-0,05	1,00	0,34	-0,04	-0,64	0,02	0,63
A_{p1} , мДж	0,99	-0,42	0,84	0,18	0,95	0,92	0,34	1,00	-0,41	0,18	0,77	-0,49
$l_{кр}$, мм	-0,37	1,00	-0,43	-0,45	-0,41	-0,42	0,00	-0,42	-0,14	-0,04	-0,07	0,30
σ_p/E_1 , %	0,85	-0,43	1,00	0,54	0,64	0,63	0,63	0,84	0,05	-0,37	0,32	-0,02
A_y , %	-0,39	-0,14	0,05	0,82	-0,56	-0,43	-0,04	-0,41	1,00	-0,72	-0,86	0,47
A_{3-y} , %	0,15	-0,04	-0,37	-0,57	0,47	0,46	-0,64	0,18	-0,72	1,00	0,68	-0,86
$A_{п1}$, %	0,76	-0,07	0,32	-0,44	0,89	0,82	0,02	0,77	-0,86	0,68	1,00	-0,70
$A_{т1}$, %	-0,47	0,30	-0,02	0,11	-0,72	-0,78	0,63	-0,49	0,47	-0,86	-0,70	1,00
TEA, Дж/м ²	1,00	-0,37	0,85	0,19	0,94	0,92	0,35	1,00	-0,39	0,15	0,76	-0,47

Примечание. Здесь и далее, в табл. 4, коэффициенты корреляции, выделенные жирным шрифтом, являются значимыми ($r \geq 0,81$).

Таблица 4

Коэффициенты корреляции вязкоупругих характеристик с деформативностью и прочностью образцов бумаги, изготовленной с различными расходами катионного ПАА при pH 9

Характеристики	TEA, Дж/м ²	$l_{кр}$, мм	σ_p/E_1 , %	A_y , мДж	A_{3-y} , мДж	$A_{п}$, мДж	$A_{т}$, мДж	$A_{р}$, мДж	A_y , %	A_{3-y} , %	$A_{п}$, %	$A_{т}$, %
P_p , Н	0,94	0,53	0,90	0,70	0,75	0,60	0,92	0,93	0,26	-0,83	-0,09	0,44
σ_p , МПа	0,90	0,47	0,85	0,82	0,59	0,50	0,89	0,85	0,48	-0,87	-0,17	0,46
ε_p , %	0,96	0,68	0,93	0,60	0,89	0,90	0,70	0,98	0,17	-0,79	0,37	0,02
E_1 , МПа	0,16	0,09	0,02	0,34	-0,08	-0,18	0,30	0,08	0,34	-0,15	-0,43	0,37
$P_{отн}$, кПа	0,14	0,48	-0,12	0,18	0,09	0,21	-0,13	0,07	0,18	0,06	0,28	-0,35
R , мН	-0,64	-0,51	-0,63	-0,96	-0,14	-0,38	-0,53	-0,57	-0,84	0,79	0,06	-0,19
$F_{св}$, МПа	-0,14	-0,43	0,02	0,35	-0,52	-0,27	-0,06	-0,20	0,71	-0,28	-0,22	0,11
L_o , м	0,67	0,73	0,47	0,61	0,50	0,63	0,32	0,61	0,41	-0,48	0,36	-0,21
L , м	0,87	0,53	0,81	0,68	0,67	0,51	0,88	0,85	0,26	-0,76	-0,16	0,46
EI , мН·см ²	0,47	0,65	0,27	0,14	0,59	0,42	0,35	0,48	-0,26	-0,12	0,14	0,02
A_y , мДж	0,75	0,44	0,77	1,00	0,25	0,43	0,67	0,68	0,85	-0,91	-0,09	0,28
A_{3-y} , мДж	0,82	0,68	0,73	0,25	1,00	0,87	0,56	0,87	-0,25	-0,48	0,45	-0,08
$A_{п}$, мДж	0,80	0,88	0,70	0,43	0,87	1,00	0,34	0,83	0,03	-0,53	0,73	-0,41
$A_{т}$, мДж	0,82	0,18	0,88	0,67	0,56	0,34	1,00	0,80	0,32	-0,86	-0,40	0,72
$A_{р}$, мДж	0,99	0,67	0,96	0,68	0,87	0,83	0,80	1,00	0,23	-0,84	0,22	0,16
$l_{кр}$, мм	0,66	1,00	0,49	0,44	0,68	0,88	0,18	0,67	0,08	-0,37	0,70	-0,49

$\sigma_p/E_1, \%$	0,96	0,49	1,00	0,77	0,73	0,70	0,88	0,96	0,38	-0,94	0,04	0,33
$A_y, \%$	0,32	0,08	0,38	0,85	-0,25	0,03	0,32	0,23	1,00	-0,65	-0,23	0,23
$A_{3-y}, \%$	-0,88	-0,37	-0,94	-0,91	-0,48	-0,53	-0,86	-0,84	-0,65	1,00	0,12	-0,42
$A_{II}, \%$	0,18	0,70	0,04	-0,09	0,45	0,73	-0,40	0,22	-0,23	0,12	1,00	-0,92
$A_T, \%$	0,18	-0,49	0,33	0,28	-0,08	-0,41	0,72	0,16	0,23	-0,42	-0,92	1,00
TEA, Дж/м ²	1,00	0,66	0,96	0,75	0,82	0,80	0,82	0,99	0,32	-0,88	0,18	0,18

упругой деформации с ростом расхода ПАА в кислой среде и ее снижение в щелочной среде.

Жесткость при изгибе (рис. 6, в) с увеличением расхода ПАА растет как в кислой, так и в щелочной среде. В первом случае ее рост обусловлен увеличением модуля упругости при изгибе EI , а во втором случае, кроме этого показателя, возрастает толщина образцов по сравнению с исходной. Отношение модуля упругости при изгибе к его начальному значению растет при увеличении расхода флокулянта ПАА как при рН 5, так и при рН 9, но в большей степени это отмечается для кислой среды. Это указывает на снижение разносторонности бумаги в кислой среде, в которой катионный характер ПАА возрастает за счет протонирования амидных групп. В результате этого молекулы ПАА способны удерживать больше мелкого волокна, что снижает разносторонность бумаги. Однако это не приводит к заметному росту жесткости при растяжении вследствие снижения толщины образцов. Жесткость при растяжении (рис. 6, з) растет при увеличении расхода ПАА лишь в щелочной среде, что обусловлено увеличением толщины образцов за счет флокуляции.

Изменение величины разрушающего напряжения (рис. 6, д) в кислой и щелочной средах имеет противоположный характер, что обусловлено несоответствием в изменении толщины образцов. При этом в большей части диапазона изменения расхода ПАА величина разрушающего напряжения σ_p в кислой среде ниже исходного значения, а в щелочной – выше. В щелочной среде добавка ПАА вызывает более значительную флокуляцию,

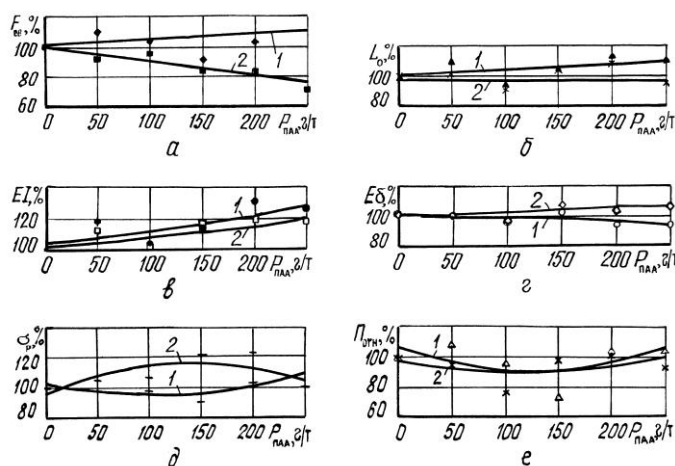


Рис. 6. Влияние расхода полиакриламида $P_{ПАА}$ на фундаментальные свойства (а, б), деформационные (в, г) и прочностные (д, е) характеристики при рН 5 (1) и 9 (2): а – межволоконные силы связи, б – нулевая разрывная длина, в – жесткость при изгибе, г – жесткость при растяжении, д – разрушающее напряжение, е – относительное сопротивление продавливанию

способствующую росту толщины наполнителя и не снижающую прочность. В [3] отмечается, что ионы Na^+ повышают вязкость раствора ПАА. При этом молекулы полимера становятся более вытянутыми и способны образовывать множественные мостиковые связи, что значительно увеличивает флокуляцию.

Величина относительного сопротивления продавливанию (рис. 6, e) во всем диапазоне варьирования расхода флокулянта остается практически без изменений как при pH 5, так и при pH 9.

У исследуемых образцов целлюлозно-бумажного материала определяли «критическую» длину волокна $l_{\text{кр}}$. При увеличении расхода ПАА в кислой среде $l_{\text{кр}}$ возрастает (см. табл. 2). В этом случае отношение собственной прочности волокна к силам связи увеличивается из-за неравномерного роста этих характеристик (нулевая разрывная длина растет в большей степени, чем межволоконные силы связи). Корреляционный анализ показал, что при pH 5 критическая длина волокна не обнаруживает с характеристиками вязкоупругости тесной связи. Следовательно, в данном случае критическая длина волокна не является фактором, определяющим составляющие работы разрушения – характеристики вязкоупругости.

В щелочной среде при увеличении расхода флокулянта $l_{\text{кр}}$ практически во всем диапазоне изменения расхода ПАА выше исходного значения, что обусловлено снижением межволоконных сил связи при повышении расхода флокулянта. Это позволяет сделать вывод о том, что наличие флокулянта в структуре бумаги как при pH 5, так и при pH 9 не исключает возможности скольжения волокон при разрушении материала. Механизмы процессов, происходящих в структуре бумаги при нагружении в присутствии ПАА и без него, отличаются. В щелочной среде $l_{\text{кр}}$ имеет положительную корреляцию (табл. 4) с деформацией разрушения и L_0 . Это позволяет предположить, что в щелочной среде механизм «вытаскивания» волокон из структуры бумаги при разрушении более вероятен, чем в кислой среде. Это может быть связано с более высокими значениями собственной прочности волокна в щелочной среде. Тесная положительная связь (табл. 3) отмечена с жесткостью при изгибе, ТЕА (энергия, поглощаемая при разрушении образца), A_p , составляющими A_{3-y} и A_n .

В табл. 2 приведена характеристика вязкоупругости – ТЕА. Этот показатель при pH 5 имеет довольно тесную корреляцию с прочностными характеристиками, а также с величинами работ на различных участках деформирования (A_{3-y} и A_n) и соотношением σ_p/E_1 (табл. 3). С величиной начального модуля упругости у ТЕА обратная связь, следовательно, рост прочности вызван изменением не упругих, а вязкоупругих свойств образца. Изменение ТЕА в щелочной среде аналогично изменению прочностных показателей. По данным табл. 4 величина ТЕА имеет положительную корреляцию с характеристиками прочности (P_p , σ_p , L) и такими характеристиками вязкоупругости, как составляющие работы разрушения (A_y , A_{3-y} , A_n и A_t) и соотношение σ_p/E_1 .

Из данных табл. 3 следует, что рост вязкоупругости бумаги при изменении расхода ПАА в кислой среде происходит за счет работы, совершаемой на стадии замедленно-упругих деформаций. Увеличение A_p при варьировании расхода флокулянта в кислой среде приводит к росту прочности бумаги и снижению начального модуля упругости. В данном случае рост прочности при растяжении обусловлен увеличением вязкоупругости образцов. Рост характеристик A_y и A_t увеличивает сопротивление продавливанию. Рост относительного вклада работы, совершаемой на конечной стадии замедленно-упругих деформаций A_n , при изменении расхода ПАА является следствием увеличения работы, совершаемой на всей стадии замедленно-упругих деформаций, относительный вклад A_t при этом снижается.

В щелочной среде (табл. 4) с изменением расхода ПАА рост работы разрушения и ее составляющих приводит к росту прочности при растяжении и деформации разрушения. Увеличение сил связи при изменении расхода ПАА в щелочной среде способствует повышению вклада упругой работы. При увеличении вклада A_y снижается доля A_{3-y} в общей работе разрушения, а рост вклада A_n приводит к снижению доли работы A_t , затрачиваемой на последней стадии деформирования.

Выводы

1. Увеличение расхода ПАА при обработке целлюлозы в кислой среде (при pH 5) приводит к росту вязкоупругости бумаги за счет увеличения межволоконных сил связи и работы, совершаемой на конечной стадии участка замедленно-упругих деформаций A_n , что повышает межволоконные силы связи и жесткость при растяжении.

2. Увеличение расхода ПАА до 200 г на 1 т целлюлозы при pH 9 приводит к росту вязкоупругости и прочности бумаги за счет увеличения трещиностойкости.

3. Характер деформирования бумаги в присутствии ПАА в композиции как при pH 5, так и при pH 9 определяется процессами, происходящими в конечной области замедленно-упругих деформаций, а также трещиностойкостью на последней стадии деформирования. Суммарная относительная доля работ A_y , A_{3-y} , A_n и A_t остается практически постоянной при изменении расхода катионного ПАА как в кислой, так и в щелочной средах.

4. Изменение «критической» длины волокна свидетельствует, что доля волокон, вытаскиваемых из структуры бумаги при растяжении, в щелочной среде выше, чем в кислой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильева Е.И.* Исследование влияние флокулирующего действия полиакриламида с целью повышения удержания наполнителей в бумаге: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Л., 1972. – 20 с.

2. *Комаров В.И., Кузнецова М.Ю.* Влияние pH бумажной массы на вязкоупругие свойства бумаги для печати // Лесной журнал. – 2001. – №. 3 – С. 112–143. – (Изв. высш. учеб. заведений).

-
3. *Тазер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
4. С. О. Au and I Thorn //Applications of Wet-End Paper Chemistry. – London: Blackie Academic & Professional. An Imprint of Chapman & Hall, 1995. – 200 p.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 14.02.01

V.I. Komarov, M.Yu. Kuznetsova

**Influence of Cationic Polyacrylamide in Acid and Alkali Media
on Viscoelastic Paper Properties**

It is shown that the increase of the sample strength accompanying the charge of flocculant is conditioned by the growth of viscoelastic properties. The nature of the deformed paper in the presence of polyacrylamide in the composition both at pH5 and pH9 is determined by the processes taking place at the final stage of delayed-elastic deformations, as well as by the crack resistance at the last deformation stage.
