

А.И. Дернов, Е.В. Дьякова, А.В. Гурьев

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Дернов Александр Игоревич родился в 1988 г., окончил в 2010 г. САФУ, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ. Область научных интересов – исследование свойств полуфабрикатов для производства тарного картона.
Тел.: 8 (8182) 65-00-92



Дьякова Елена Валентиновна родилась в 1977 г., окончила в 1999 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ. Имеет более 50 печатных работ в области исследования свойств полуфабрикатов для производства тарного картона.
Тел.: 8 (8182) 65-00-92



Гурьев Александр Владиславович родился в 1965 г., окончил в 1990 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ. Имеет около 120 печатных работ в области технологии получения тарного картона и современных методов оценки его качества.
Тел.: 8 (8182) 65-00-92



ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Представлен обзор источников, посвященных вопросу, который регулярно возникает в исследовательской практике и в реальном производстве: о целесообразности контроля прочности отдельных волокон в целях изучения и прогнозирования структуро- образования и физико-механических характеристик бумаги.

Ключевые слова: целлюлозное волокно, прямые методы, деформация, разрывная длина, косвенные методы, прочность.

Структура бумаги представляет собой многослойную волокнистую сетку, имеющую с одной стороны дискретно-анизотропный характер распределения волокон, с другой – стохастический механизм межволоконного связе-образования. Вследствие этого прочностные, деформационные и прочие свойства структуры бумаги обусловлены двумя основными составляющими: собственной прочностью отдельных волокон и степенью межволоконных

© Дернов А.И., Дьякова Е.В., Гурьев А.В., 2012
взаимодействий. Какая из этих составляющих будет превалировать, зависит от природы полуфабрикатов, вида продукции и основных параметров ее изготовления.

Цель нашей работы – изучение вопроса, который регулярно возникает в исследовательской практике и в реальном производстве: о целесообразности контроля прочности отдельных волокон для изучения и прогнозирования структурообразования и физико-механических характеристик бумаги.

Все методы анализа прочности целлюлозных волокон подразделяются на две группы: прямые предполагают испытание отдельных волокон, в основном, на разрыв, косвенные – множества (совокупности) волокон непосредственно в структуре сухой или влажной бумаги при нулевой базе испытаний на растяжение. При этом получаемые результаты выражают в показателях прочности структуры на линии разрыва (например, нулевой разрывной длины) и не относят к отдельному усредненному по свойствам волокну, что является основным допущением косвенных методов, а зачастую, и критическим аргументом, не позволяющим считать их результаты отражением истинной прочности отдельных волокон.

Прямые методы измерения прочности волокна, хотя и направлены непосредственно на объект исследования, также имеют ряд ограничений, налагаемых методическими и

аппаратурными особенностями проведения измерения. Остановимся на некоторых из них более подробно.

Основные затруднения с точки зрения разработки и использования установок для подготовки образцов и проведения испытаний связаны с относительно малыми размерами волокон целлюлозы (характерная длина – 1,5...3,5 мм, ширина – 25...40 мкм) и выбором надежного и воспроизводимого способа закрепления волокна в зажимах при его испытании на растяжение.

Традиционный способ механического закрепления концов волокон приводит к преждевременному разрушению более половины образцов именно в области зажимов разрывной машины, что является следствием сжатия клеточной стенки и критическим снижением поперечного сечения волокна. Также серьезным недостатком механического закрепления волокон служит проскальзывание образца в зажимах.

Другой известный способ закрепления волокон основан на использовании специальных этикеток из бумаги или другого материала, на которые приклеивается исследуемое волокно. Однако и у этого способа есть недостатки. Во-первых, клей может пропитывать структуру волокна, что вносит дополнительную погрешность в результаты измерений, во-вторых, он не всегда обеспечивает достаточную степень закрепления, что приводит к выскальзыванию образца при приложении нагрузки, в-третьих, возникают сложности с надежной фиксацией изогнутых волокон.

Развитие прямых методов определения прочности волокон целлюлозы за последние 50 лет отражено в работах известных авторов [2–5, 7–9].

Еще в 1963 г. N. Hartler [5] установил, что при испытаниях неидеально ровных волокон в 40...50 % случаев наблюдается образование деформаций структуры клеточной стенки в непосредственной близости от места закрепления волокна, что приводит к возникновению областей с повышенной концентрацией напряжений и занижению результатов испытаний.

Подобный эффект в 1974 г. также отметил I. Furukawa [3], предположив, что при использовании неровных волокон результаты измерений занижаются, поскольку часть прилагаемой к образцам нагрузки затрачивается на их выпрямление.

P.C. Kersavage [7] в 1973 г. разработал способ закрепления концов волокон, исключаяющий большинство из указанных выше недостатков. По его методике на концы волокна наносят капельки эпоксидной смолы, засты- вающей в виде шариков, которые после высыхания могут быть использованы в качестве опоры, фиксирующей волокно в зажимах (рис. 1).

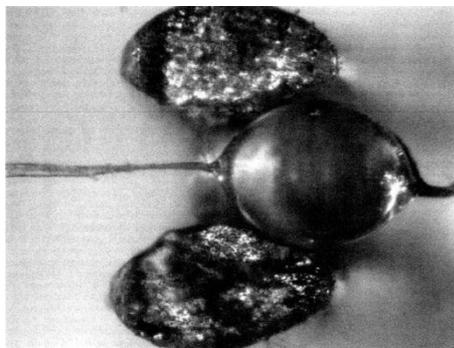


Рис. 1. Система закрепления волокна с помощью шарика и отверстия, предложенная P.C. Kersavage [7]

Преимуществом подобного способа является сведение к минимуму неизбежного перекручивания волокна вдоль оси при его закреплении, что является основной причиной преждевременного разрушения образца в процессе испытаний.

P.C. Kersavage установил, что при использовании такого способа фиксации, значения сопротивления волокна разрыву выше, чем при других способах закрепления. Однако автор не упомянул об одном существенном факторе, способном повлиять на результаты испытаний: эпоксидная смола, подобно обычному клею, может в разной степени пропитывать волокно.

Годом позже I. Furukawa [3] предложил испытательную установку для исследования сопротивления древесных волокон разрыву при растяжении. Для визуального контроля процесса разрыва она была совмещена со сканирующим электронным микроскопом. Вначале для придания образцам проводимости их подвергали напылению золотом, однако оно явно влияло на прочность волокна, поэтому установка была усовершенствована – волокно горизонтально закрепляли на специальной алюминиевой этикетке, которую затем помещали в зажимы испытательной установки.

Исследования I. Furukawa показали, что усилие, необходимое для разрушения волокон, составляет 196...392 мН. При этом абсолютное удлинение волокон длиной 1,5 мм не превышало 50 мкм. В некоторых случаях была обнаружена значительно меньшая нагрузка при разрыве. Автор приписал этот

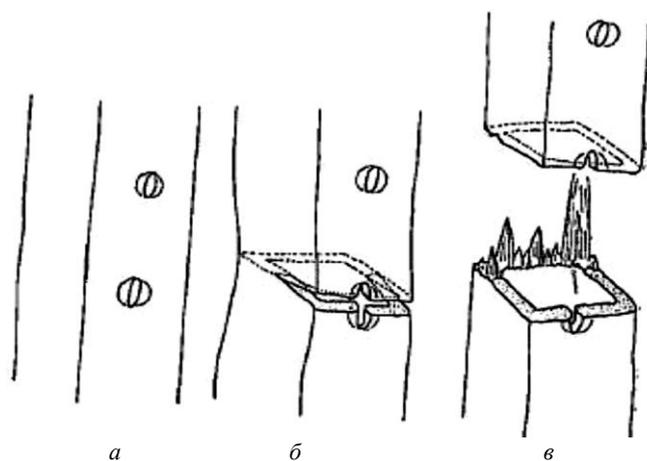


Рис. 2. Схематическое изображение процесса разрушения древесного волокна: *а* – волокно перед разрушением; *б* – первая стадия разрушения; *в* – заключительная стадия (разрыв)

эффект повреждению оболочек клеточной стенки волокна за счет воздействия излучения сканирующего электронного микроскопа. Указанный эффект проявляется в виде повышения хрупкости сканируемых участков клеточной стенки и преимущественного разрушения волокна на данных участках (рис. 2).

Альтернативные данные о значениях разрушающих нагрузок получены в 1995 г. L. Mott [8] при исследовании механических свойств первичных и вторичных волокон. Он также проводил испытания с помощью сканирующего электронного микроскопа, для закрепления волокон использовал методику Р.С. Kersavage. При скорости испытания 1 мкм/с значения разрушающих нагрузок варьировались в диапазоне 44...112 мН. Было установлено, что первичные волокна разрушались в основном в области сегментов клеточной стенки, имеющих видимые дефекты. Вместе с тем было обнаружено, что разрывное усилие, необходимое для разрушения вторичных волокон, больше, чем для первичных. L. Mott объяснил этот факт эффектом внутреннего расслаивания клеточной стенки, который проявляется во вторичных волокнах.

Нарушение целостности клеточной стенки вторичных волокон, проявляющееся в виде частичного или полного отслаивания слоя S1 от слоя S2, может приводить к тому, что вначале разрушается слой S1 как более тонкий и менее структурно ориентированный с точки зрения угла наклона микрофибрилл к оси волокна. При этом слой S2 как основной и наиболее структурированный проявляет способность к большому сопротивлению растяжению. Поэтому можно сделать вывод, что первичное волокно менее прочное, так как испытывает одновременное напряжение в слоях S1 и S2 до момента разрыва.

L. Groom [4] в 2002 г. оценил влияние времени формирования клеток (весенних и осенних трахеид) на механические свойства волокон сосны и установил, что осенние волокна имеют более высокое сопротивление разрыву, но для их разрушения необходимо меньшее разрывное усилие. И наоборот, весенние волокна выдерживают большее разрывное усилие, но имеют более низкое сопротивление разрыву при растяжении. Такие особенности механического поведения обусловлены различиями в толщине клеточной стенки, а следовательно, и в площади ее поперечного сечения.

Подобные исследования в 2008 г. провел M. Eder [2] на волокнах весенней, летней и осенней древесины норвежской ели. Автор, подтвердив основные результаты L. Groom, установил линейный характер отклика волокон на приложение нагрузки вплоть до разрушения.

Самое подробное и обстоятельное из обнаруженных нами исследований механических свойств отдельных целлюлозных волокон было опубликовано в 2010 г. F. Peters [3], который отразил все несовершенство существующих в настоящее время прямых методов испытаний и провел собственные исследования прочности волокон. Волокна для испытаний вытаскивали из разорванных образцов тарного картона и товарной целлюлозы с помощью пинцета. Измерения проводили с использованием специального модуля для разрывной машины, предназначенного для испытаний длинных полимерных волокон. Для закрепления волокон в зажимах разрывной

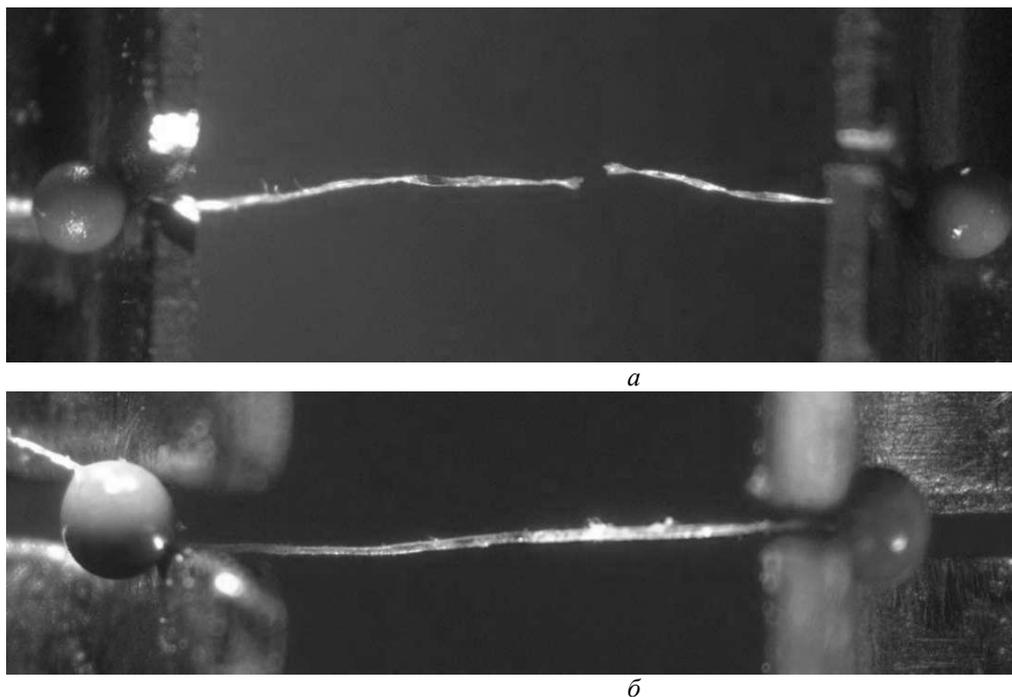


Рис. 3. Разрыв волокна далеко (а) и близко (б) от эпоксидных шариков

эпоксидную смолу по способу P.C. Kersavage. Предварительно было проведено скрупулезное уточнение методики на предмет эффективности закрепления волокна за счет подбора вида эпоксидной смолы, соотношения смолы и отвердителя, времени высыхания клея и способов его нанесения на концы образцов.

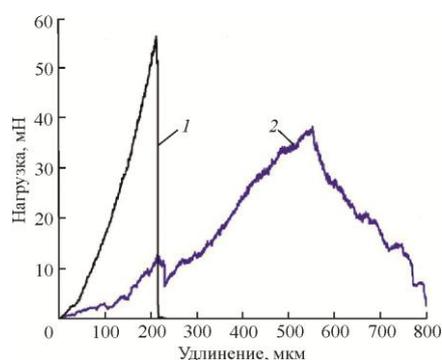
Во время испытаний F. Peters зафиксировал, проиллюстрировал и описал несколько вариантов разрушения волокна. Так, разрушение волокна далеко от зажимов (близко к середине), показанное на рис. 3, а, является наиболее корректным случаем разрыва и определения прочности, что наблюдается, когда оба конца волокна надежно закреплены по центру эпоксидных шариков. Подобный результат получен лишь для 20 % испытанных волокон.

Второй случай (рис. 3, б) относится к разрушению волокон вблизи зажимов. По мнению авторов, это вызвано возникновением концентрации напряжений на поверхности соприкосновения эпоксидного шарика с волокном, что приводит к разрушению волокна именно в этой области. Результаты этих испытаний были использованы для формирования общей выборки, так как разрывные усилия в этих случаях были сопоставимы со значениями, полученными при разрушении волокон далеко от места закрепления в зажимах. Указанное место разрыва наблюдалось примерно у 60 % волокон, участвующих в испытаниях.

Результаты испытаний с явным вытаскиванием волокна из эпоксидных шариков не учитывались. Данный вид разрушения, кроме визуального контроля, отслеживался по характеру кривой «нагрузка–удлинение» (рис. 4). Медленно уменьшающаяся нагрузка свидетельствует о вытаскивании волокна из эпоксидного шарика, а резкое падение нагрузки по достижении определенной степени удлинения – о разрушении самого волокна.

В своей работе F. Peters подтвердил, что прочность и жесткость целлюлозных волокон существенно зависят как от полидисперсности состава, так и от степени воздействия в процессах выделения из древесины. Так, среднее значение прочности длинных, но подвергнутых воздействию отбеливающих реагентов волокон товарной целлюлозы составило 42,7 мН, а небеленых, извлеченных из тарного картона волокон – 63,8 мН. Указанные средние значения хорошо согласуются с диапазоном прочности волокон в работе L. Mott [8].

Рис. 4. Кривые «нагрузка–удлинение», на которых отражено разрушение волокна близко или далеко от эпоксидных шариков (1) и вытаскивание волокна из шарика (2)



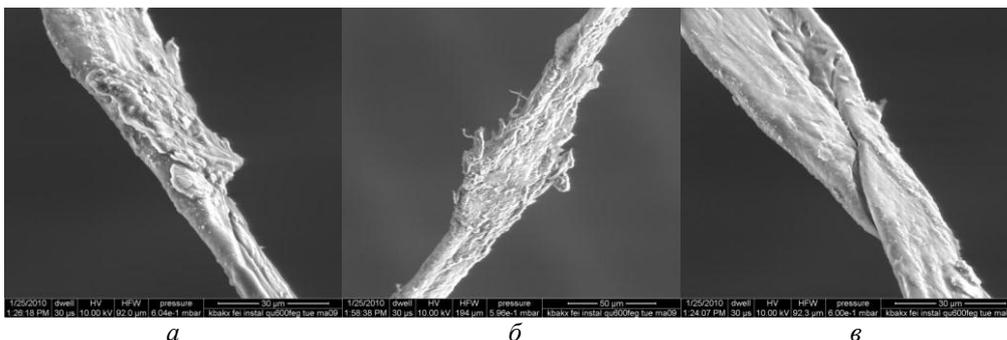


Рис. 5. Дефекты поверхности целлюлозного волокна: *a* – утолщение; *б* – фибриллирование; *в* – перегиб

Деформация разрушения, в свою очередь, имеет большие значения для волокон целлюлозы и в среднем составляет 3,66 %, в то время как для волокон тарного картона варьируется около 1,74 %.

Авторы подчеркивают, что стабильность результатов внутри каждой выборки была недостаточной. Среди возможных причин разброса результатов проанализированы такие, как возможность повреждения волокон при отборе; возникновение локальных напряжений на границе контакта волокна с эпоксидными шариками; структурно-морфологические свойства отдельных волокон, включая дефекты клеточной стенки.

Подробно анализируя все возможные причины нестабильности показателей прочности, авторы отмечают, что главную роль играют индивидуальные особенности геометрии и дефектности каждого отдельного волокна. Это наглядно проиллюстрировано отдельными примерами на рис. 5.

Представленные изображения демонстрируют, что различные участки волокон существенно отличаются по своей структуре: одни проявляют нерегулярную структуру, другие гладкие. Как следствие, площадь поперечного сечения волокон варьируется от 200 до 400 мкм², что может оказывать влияние на их прочность.

Кроме того, наличие на волокнах перегибов вызывает эффект локального увеличения нагрузки на ограниченных участках клеточной стенки. С помощью компьютерного моделирования F. Peters рассчитал, что жесткость участка волокна с перегибом примерно в 3 раза меньше жесткости прямого участка.

Таким образом, работа F. Peters еще раз показала, что практическая и, тем более, технологическая применимость прямых методов определения собственной прочности волокон до настоящего времени не достигнута.

Анализ цитируемых источников показал, что исследования собственной прочности отдельных волокон важны и их результаты могут быть использованы в качестве отправной точки для построения макромеханических моделей поведения целлюлозных материалов. При этом свойства и поведение отдельно взятого сухого волокна отличаются от свойств и поведения волокон в реальном листе бумаги. Следовательно, закономерности, полученные при испытании отдельных волокон, не могут быть применимы к волокнам, образующим структуру бумажного полотна. Это еще раз подчеркивает, что для методов испытаний недостаточно только теоретической их значимости, а также чрезвычайно важны их прикладной аспект и практическая основа.

С этой точки зрения более предпочтительным является косвенное определение прочности целлюлозных волокон, прежде всего, с помощью испытаний на растяжение при нулевом расстоянии между зажимами. Данная методика существует уже более 75 лет и лишена главных недостатков, присущих прямым способам измерений.

Первые результаты определения нулевой разрывной длины были получены еще в середине 20-х годов прошлого века P. Hoffman-Jacobsen [6] при изучении различий в прочности волокнистой структуры лабораторных образцов и самих волокон.

Позднее группа исследователей во главе с Van den Akker [10] установила, что при разрыве образцов бумаги большинство волокон разрушается, а не вытаскивается из структуры, в том числе и при низком уровне межволоконных сил связи. На основе полученных результатов была предложена одна из первых моделей, связывающих прочность отдельных волокон и связей между ними в структуре бумажного листа.

Однако D. Clark, являющийся одним из основоположников метода определения «нулевой разрывной длины», подверг указанные данные критике и, в свою очередь, обнаружил [1], что даже после обработки образцов гиаминном (реагент, разрушающий межволоконные связи) при определении нулевой разрывной длины наблюдалось разрушение лишь 10 % от общего количества волокон.

Таким образом, D. Clark не только обобщил результаты определения собственной прочности волокон косвенными методами, полученные другими авторами [6, 10], но и провел собственные исследования, в ходе которых установил основные взаимосвязи нулевой разрывной длины с химическими и физико-механическими характеристиками полуфабрикатов.

Одна из его заслуг – непрерывное усовершенствование конструкции специализированных зажимов к разрывным машинам, гарантированно обеспечивающих «нулевой» зазор и воспроизводимость результатов испытаний отличающихся по свойствам волокон.

К настоящему времени методы косвенного определения собственной прочности волокон реализованы в виде современных высокотехнологичных измерительных установок, позволяющих осуществлять контроль изменения прочности волокон непосредственно в условиях производства, в том числе в режиме автоматизированного отбора проб и их многократного тестирования. По имеющимся данным [1, 6, 10], собственную прочность волокон, измеренную косвенным методом, можно рассматривать в качестве альтернативы таким трудоемким и менее воспроизводимым методам, как определение вязкости и степени делигнификации целлюлозы.

Таким образом, использование показателя нулевой разрывной длины дает возможность оценивать изменение качества волокон во всей технологической цепочке производства бумаги и картона – от процессов получения полуфабрикатов до наката БДМ и КДМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кларк Дж.* Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний) / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.
2. *Eder M., Stanzl-Tschegg S., Burgert I.* The fracture of single wood fibers is governed by geometrical constraints: in situ ESEM studies on three fibre types // *Wood Science Technology*. 2008. 42. P. 679–689.
3. *Furukawa I., Saiki H., Harada H.* A micro tensile-testing method for single wood fiber in a scanning electron microscope // *Journal of Electron Microscopy*. 1974. Vol. 23, N 2. P. 89–97.
4. *Groom L., Mott L., Shaler S.* Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part I. Determination and variability of stress-strain curves with respect to tree height and juvenility // *Wood and Fiber Science*. 2002. 34 (1). P. 14–27.
5. *Hartler N., Kull G., Stockman L.* Determination of fiber strength through measurement of individual fibers // *Svensk Papperstidning* Vol. 66, N 1. P. 301–311.
6. *Hoffman-Jacobsen P.* New method of determining the strength of chemical pulp // *Paper Trade Journal Technical Section*. 1925. 81 (22). P. 216–217.
7. *Kersavage P.C.* A system for automatically recording the load-elongation characteristics of single wood fibers under controlled relative humidity conditions // *Wood and Fiber*. 1973. Vol. 5, N 2. P. 105–118.
8. *Mott L., Groom L. H., Liang B.-H.* The tensile testing of individual wood fibers using environmental scanning electron microscopy and video image analysis // *TAPPI Journal*. 1995. 78 (5). P. 143–148.
9. *Peters F.* Paper fibers: On the development and application of a tensile testing setup // *Mechanics of Materials*. Eindhoven University of Technology. Department of Mechanical Engineering. Eindhoven, April 7, 2010.
10. *Van den Akker J., Lathrop A., Voelker M.* Importance of fibre strength in paper // *TAPPI Journal*. 1958. N 41 (8). P. 416–425.

Поступила 20.10.11

A.I. Dernov, E.V. Dyakova, A.V. Guryev

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Cellulose Fiber Strength Assessment. Direct Methods of Testing

An overview of sources on the issue that regularly arises in research practice and actual production, i.e. on the feasibility of monitoring the strength of fibers with the aim to study and predict the structure and physical and mechanical properties of paper.

Keywords: cellulose fiber, direct methods, deformation, breaking length, indirect methods, strength.