

УДК 676.16 : 543.42

В. И. КОМАРОВ, Я. В. КАЗАКОВ, Д. А. СУХОВ, О. Ю. ДЕРКАЧЕВА

Архангельский государственный технический университет
С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕНКИ ВОЛОКНА НА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ, ДЕФОРМАЦИОННЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ИК-Фурье спектроскопический анализ и физико-механические испытания неподвергнутых размолу образцов сульфатной целлюлозы, полученных с помощью варок различной длительности, позволили выявить высокий уровень корреляции фундаментальных, деформационных и прочностных характеристик со структурной организацией целлюлозной матрицы и компонентным составом волокна технической целлюлозы. Показано, что величина адгезионной способности материала определяется в большей степени характеристикой структурной организации молекул остаточной воды, а способность к уплотнению — характеристиками структурной организации макромолекул целлюлозной матрицы. Изменение этих фундаментальных характеристик в ходе варки определяет величины показателей деформативности и прочности неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы.

Furie IR-spectroscopic analysis and physico-mechanical tests of unbeaten sulphate pulp samples, obtained by cookings of different duration, made it possible to reveal a high level of correlation of fundamental, deformation and strength characteristics with a structural organization of the cellulose matrix and a component fibre composition of the chemical pulp. It has been shown that the value of adhesive capacity of the material is determined to a greater extent by a characteristic of structural molecule organization of the residual water while compacting capacity - by characteristics of structural macromolecule organization of the cellulose matrix. The values of deformity and strength indicators of unbeaten sulphate unbleached pulp are determined by the change in those fundamental characteristics in the course of pulping.

При проведении сульфатных варок различной длительности были получены образцы целлюлозы с широким диапазоном химического состава и характеристик деформативности и прочности. С помощью ИК-Фурье спектроскопии были получены данные, позволяющие рассмотреть часть вопросов, связанных со структурными неоднородностью и дефектностью технической целлюлозы. Результаты изложены в нашей предыдущей статье на с. 99—104.

В данной статье приведено описание изменений структуры и компонентного состава древесной целлюлозы (углеводной части, остаточного лигнина и остаточной воды) в процессе сульфатной варки с использованием следующих параметров: $C1_{уи}$ и $C1_{неуп}$ — относительное содержание упорядоченных и неупорядоченных областей, образованных макромолекулами нативной целлюлозы (конформация $C1$); $C2_{неуп}$ — относительное содержание целлюлозных макромолекул с конформацией, отличной от конформации макромолекул нативной целлюлозы, а также других поли- и олигосахаридов; M_0 (1512 см^{-1}) — относительное содержание остаточного лигнина (величина нулевого момента по-

лосы поглощения с максимумом у 1512 см^{-1}); $M_0 (\text{H}_2\text{O})$ — относительное содержание остаточной воды (величина нулевого момента полосы поглощения с максимумом у 1645 см^{-1} после 5-часового вакуумирования образцов); $M_1 (\text{H}_2\text{O})$ — степень связывания молекул остаточной воды компонентами системы (величина первого момента — положение центра тяжести этой спектральной полосы, см^{-1}); $M_2 (\text{H}_2\text{O})$ — степень

Таблица 1
Физико-механические характеристики полученных образцов целлюлозы

Но- мер об- раз- ца	Чис- ло Клп- па	Фундаментальные характеристики					Прочностные характеристики					Деформационные характеристики					
		$I_{\text{ср}}$ мм	V $\text{см}^3/\text{г}$	$F_{\text{ср}}$ МПа	L_0 м	$I_{\text{к}}$ мм	F , Н	L , м	σ_p МПа	A_p мДж	L_p кПа	R_p мН	E_L МПа	E_2 МПа	ϵ_p %	EI $\frac{\text{мН} \times \text{см}^2}{\text{см}^2}$	$E_{\text{плст}}$ МПа
1	54,6	2,4	2,65	0,19	7840	2,17	10,7	850	3,3	2,9	39	1020	470	0,47	103	688	178
2	51,9	2,5	2,39	0,19	7320	3,00	15,0	1200	4,8	5,1	42	1440	461	0,54	121	1220	193
3	43,5	2,4	2,75	0,17	7570	3,69	11,3	900	3,6	2,8	37	1170	561	0,42	73	804	200
4	35,1	2,4	2,21	0,21	8620	3,37	15,6	1350	5,5	4,3	58	1540	807	0,48	102	1363	235
5	32,5	2,5	2,22	0,18	7650	3,94	10,8	950	3,8	3,6	40	2080	353	0,50	68	825	203
6	30,8	2,5	2,29	0,17	7830	3,46	13,3	1100	4,5	4,5	44	1340	457	0,54	114	1189	230
7	27,4	2,5	2,46	0,25	7980	2,66	28,3	2200	10,3	14,2	74	2660	480	0,76	165	2405	294
8	22,9	2,4	2,23	0,28	8210	2,84	32,0	2750	13,2	21,9	100	2830	481	1,02	124	2542	330
9	20,8	2,4	2,08	0,24	8240	2,83	26,5	2100	9,3	15,5	71	2720	354	0,86	166	2619	285
10	20,7	2,5	2,17	0,24	8390	3,37	30,1	2500	11,3	20,8	82	2810	418	0,86	184	2464	297

структурной однородности молекул остаточной воды (величина второго момента полосы поглощения, см^{-1}).

Цель данной работы — изучить взаимосвязь характеристик структуры стенки волокна с характеристиками фундаментальных, деформационных и прочностных свойств образцов волокнистого полуфабриката. Для исключения влияния процесса размола физико-механические свойства исследовали у отливок из неразмолотой целлюлозы массой 75 г/м^2 . Испытания проводили по стандартным методикам и методикам, изложенным в работах [2—7]. Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Численные данные характеристик структуры стенки волокна также представлены в нашей предыдущей работе на с. 99—104.

Фундаментальные свойства волокна изменяются в зависимости от продолжительности варки. Удаление лигнина в процессе варки приводит к возрастанию адгезионной способности поверхности волокна $F_{\text{св}}$, что особенно заметно проявляется при изменении числа Каппа с 32,5 до 27,4 ед. При этом снижается величина показателя пухлости V , характеризующего способность волокон к уплотнению во влажном состоянии. В данном случае этот процесс практически не отражается на величине средней длины волокна $l_{\text{ср}}$. Нулевая разрывная длина L_0 , характеризующая собственную прочность волокна, возрастает на 7 % (l_k — критическая длина волокна).

Такие изменения фундаментальных характеристик в процессе удаления лигнина приводят к повышению всех характеристик прочности, наиболее значительный прирост которых наблюдается при изменении степени делигнификации с 30,8 до 27,4 ед. Каппа. (P — разрушающее усилие; L — разрывная длина; σ_p — разрушающее напряжение; A_p — работа разрушения; Π — сопротивление продавливанию; R — сопротивление раздиранию).

Таблица 2

Коэффициенты парной корреляции

Показатели физико-механических свойств	$C1_{\text{уп}}$	$C1_{\text{неуп}}$	$C2_{\text{неуп}}$	$M_0(1512)$	$M_0(\text{H}_2\text{O})$	$M_1(\text{H}_2\text{O})$	$M_2(\text{H}_2\text{O})$
Число Каппа	-0,93	-0,81	0,91	0,99	0,96	-0,51	0,67
$l_{\text{ср}}$	-0,04	0,39	-0,23	-0,00	-0,07	-0,20	0,37
ρ	0,88	0,66	-0,76	-0,85	-0,83	0,50	-0,57
V	-0,89	-0,70	0,78	0,85	0,85	-0,48	0,54
$F_{\text{св}}$	0,66	0,32	-0,54	-0,62	-0,58	0,38	-0,85
L_0	0,40	0,23	-0,36	-0,53	-0,55	0,16	-0,44
l_k	0,21	0,48	-0,31	-0,26	-0,39	0,13	0,38
P	0,80	0,48	-0,68	-0,75	-0,69	0,49	-0,91
L	0,80	0,49	-0,69	-0,76	-0,72	0,51	-0,90
ρ^a	0,80	0,49	-0,68	-0,76	-0,71	0,50	-0,90
A_p	0,83	0,49	-0,70	-0,77	-0,71	0,64	-0,94
Π	0,73	0,42	-0,61	-0,72	-0,69	0,45	-0,87
R	0,79	0,48	-0,68	-0,74	-0,66	0,53	-0,90
E_1	0,90	0,63	-0,83	-0,87	-0,80	0,62	-0,83
E_2	-0,41	-0,30	0,39	0,31	0,16	-0,61	0,42
ϵ_p	0,81	0,47	-0,69	-0,76	-0,68	0,63	-0,96
EI	0,61	0,41	-0,56	-0,55	-0,46	0,34	-0,76
$E_{\text{и г}}$	0,83	0,53	-0,73	-0,79	-0,72	0,49	-0,90
G_0	0,85	0,59	-0,76	-0,85	-0,81	0,44	-0,85

Примечание. ρ — плотность, г/см^3 .

Для деформационных характеристик увеличение продолжительности варки приводит к возрастанию начального модуля упругости при растяжении E_1 ; модуля упругости при изгибе $E_{изг}$; жесткости при изгибе EI ; динамического модуля сдвига G_0 и деформации разрушения ϵ_p . Величина модуля упругости в области предразрушения E_2 обнаружилась большой разброс.

Таким образом, увеличение продолжительности сульфатной варки приводит к изменению как структурной организации и компонентного состава стенки волокна технической целлюлозы, так и ее физико-механических характеристик. Для оценки корреляции исследуемых характеристик и определения степени влияния структуры стенки волокна на фундаментальные, деформационные и прочностные свойства целлюлозы были рассчитаны коэффициенты парной корреляции r [1], которые представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что среди фундаментальных характеристик наилучшие корреляционные зависимости с $C1_{уп}$ имеют межволоконные силы связи и пухлость ($r = 0,88$). Все прочностные характеристики обнаружили прямую взаимосвязь с относительным содержанием упорядоченных областей макромолекул нативной целлюлозы $C1_{уп}$. Такие характеристики, как разрушающее усилие, разрывная длина, разрушающее напряжение и работа разрушения, имеют коэффициент корреляции не ниже 0,80 при величине значимости коэффициента корреляции 0,67. Для сопоставления продавливания и раздиранию коэффициент корреляции имеет величину порядка 0,75. Модуль упругости в области предразрушения и жесткость при изгибе не обнаружили взаимосвязь высокого уровня с характеристикой $C1_{уп}$, тогда как остальные деформационные характеристики имели коэффициент корреляции больше 0,81.

Численное значение коэффициента корреляции параметров $C1_{уп}$ и $C2_{уп}$ с физико-механическими характеристиками во всех случаях оказалось выше, чем с содержанием лигнина в образцах. Наиболее высокая корреляция обнаружена для содержания лигнина и Π , E_1 и G_0 .

Математическая обработка спектральной кривой поглощения остаточной воды, содержащейся в стенке волокна после 5 ч вакуумирования образцов, позволила установить особенности влияния этого компонента структуры на бумагообразующие свойства волокон. Относительное содержание остаточной воды в структуре M_0 снижается с уменьшением относительной доли компонента $C2_{неуп}$, описывающего содержание неупорядоченной (аморфной) составляющей, включающей в себя, в том числе, и гемицеллюлозы, проявляющие ярко выраженные гидрофильные свойства. Эта характеристика воды не оказывает влияния на величину $F_{св}$ ($r = -0,58$) и значимо влияет на величину V ($r = 0,85$), а также на все прочностные характеристики ($r = -0,69 \dots -0,72$) и модули упругости E_1 и G_0 (соответственно $r = -0,80$ и $r = -0,85$).

Наиболее высокий уровень корреляции был выявлен при рассмотрении спектрального параметра, характеризующего степень структурной организации молекул остаточной воды M_2 . Среди фундаментальных характеристик этот параметр оказывает наиболее существенное влияние на межволоконные силы связи ($r = -0,85$). На пухлость его влияния не значимо ($r = 0,54$). Прочностные характеристики обнаружили коэффициент корреляции от $-0,87$ для Π до $-0,94$ для A_p . Из деформационных характеристик наиболее высокий коэффициент корреляции у E_1 ($r = -0,83$); $E_{изг}$ ($r = -0,90$); ϵ_p ($r = -0,96$).

Свойства целлюлозных волокнистых материалов зависят от многих факторов. В парном корреляционном анализе, исследуя влияние каждого из параметров структуры на качественные показатели, мы искусственно подавляем влияние других параметров, рассматривая их как

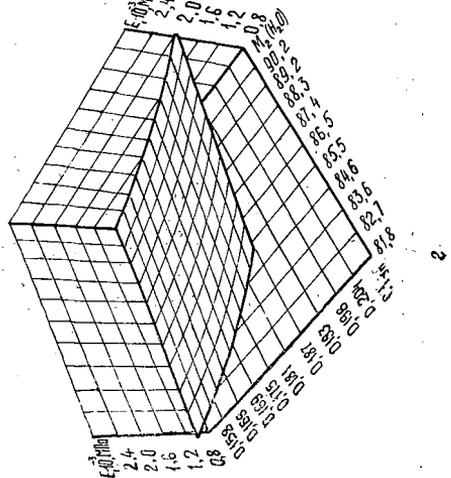
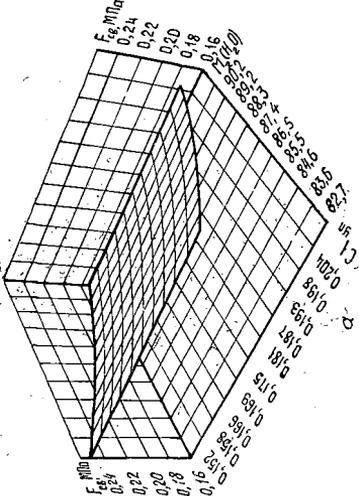
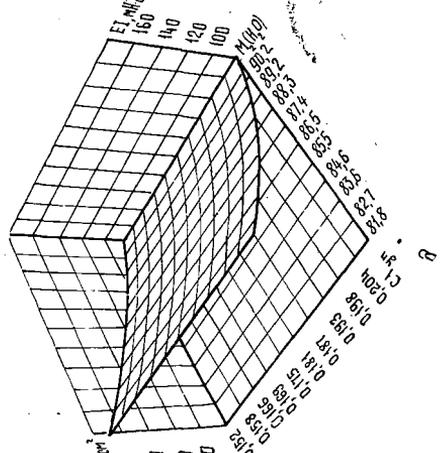
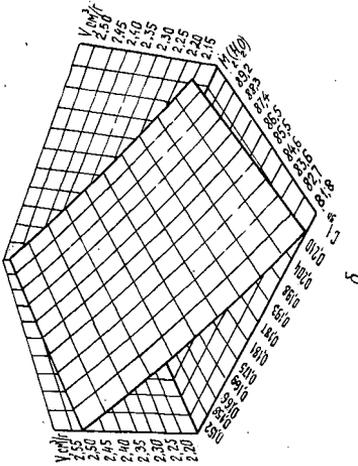
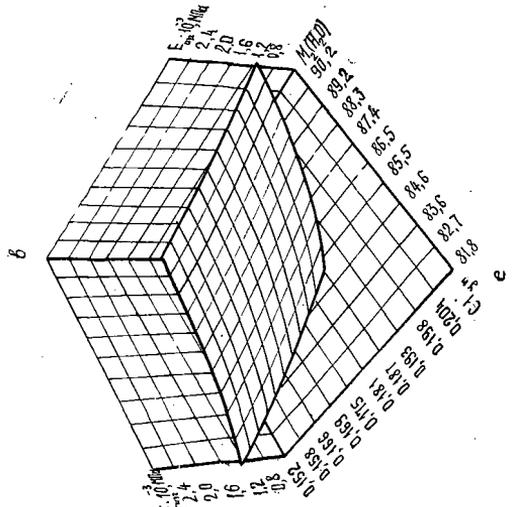
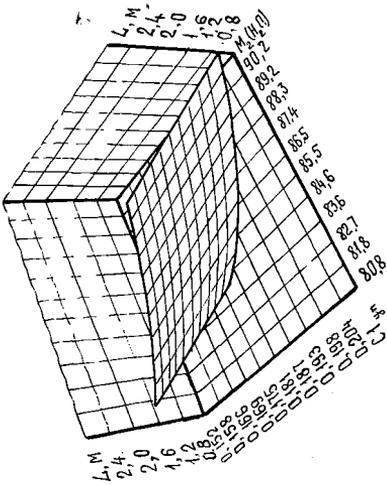
помехи. При этом наблюдается весьма тесная связь характеристик качества со всеми параметрами компонентного состава и структуры стенки волокна, а также между самими параметрами структуры. В этом случае полезно рассчитать множественные коэффициенты корреляции, которые выражают степень связи между одной случайной величиной и всеми остальными исследуемыми величинами. Они служат для определения совокупного влияния на изучаемую величину других величин [1]. Необходимо учитывать тот факт, что при исследованиях свойств волокна целлюлозы невозможно непосредственно изучить влияние одной из структурных характеристик на показатели качества при сохранении постоянных значений остальных.

При проведении корреляционного анализа по результатам эксперимента в расчетах за исходные факторы были приняты следующие: x_1 — $C_{1уп}$; x_2 — $C_{2неуп}$; x_3 — $M_0(H_2O)$; x_4 — $M_2(H_2O)$. Исходными данными для множественного корреляционного анализа являются парные коэффициенты корреляции всех возможных сочетаний факторов. Расчеты проводились с помощью ЭВМ по специально разработанной

Таблица 3

Множественные коэффициенты корреляции

Множественные коэффициенты корреляции	Показатели физико-механических свойств целлюлозы (Y)												
	E_1	E_2	ϵ_p	EI	$E_{игр}$	G_0	σ_p	A_p	Π	R	V	$F_{св}$	I_k
r_{y12}	0,91	0,41	0,85	0,62	0,86	0,86	0,83	0,87	0,78	0,83	0,67	0,74	0,56
r_{y13}	0,90	0,65	0,82	0,65	0,84	0,86	0,80	0,83	0,73	0,80	0,77	0,66	0,53
r_{y14}	0,93	0,44	0,97	0,76	0,93	0,91	0,92	0,96	0,88	0,92	0,61	0,85	0,83
r_{y23}	0,83	0,40	0,75	0,46	0,76	0,86	0,78	0,78	0,82	0,70	0,75	0,72	0,43
r_{y24}	0,92	0,46	0,98	0,78	0,94	0,91	0,92	0,96	0,88	0,92	0,72	0,85	0,74
r_{y34}	0,93	0,43	0,98	0,76	0,94	0,94	0,94	0,97	0,91	0,92	0,75	0,86	0,81
r_{y123}	0,92	0,77	0,86	0,65	0,86	0,90	0,85	0,88	0,84	0,83	0,77	0,78	0,51
r_{y124}	0,93	0,46	0,98	0,80	0,94	0,91	0,92	0,96	0,88	0,92	0,74	0,85	0,84
r_{y234}	0,93	0,75	0,98	0,82	0,94	0,95	0,94	0,97	0,93	0,92	0,75	0,87	0,82
r_{y134}	0,94	0,65	0,98	0,76	0,94	0,95	0,94	0,97	0,94	0,92	0,81	0,88	0,84
r_{y1234}	0,94	0,79	0,98	0,82	0,94	0,95	0,94	0,97	0,94	0,92	0,83	0,89	0,86



программе. Сначала рассматривали связь Y с двумя из вышеуказанных факторов x (6 вариантов), затем — с тремя (4 варианта) и четырьмя (1 вариант).

Результаты множественного корреляционного анализа представлены в табл. 3. Отметим, что множественные коэффициенты корреляции имеют большую величину, чем парные. При рассмотрении связи физико-механических показателей с двумя структурными параметрами одновременно видно, что наибольший уровень связи демонстрируют x_1 или x_2 в сочетании с x_4 . Если принять во внимание очень тесную корреляцию x_1 и x_2 между собой, то можно сделать вывод о том, что величины физико-механических характеристик, в основном, определяются парой показателей, один из которых — относительное содержание структурных компонентов целлюлозы $C1_{уп}$ или $C2_{неуп}$, а другой — степень структурной организации молекул остаточной воды M_2 (H_2O).

Множественные коэффициенты корреляции физико-механических характеристик с тремя параметрами одновременно имеют еще более высокое значение, причем наиболее сильно сказывается одновременное влияние факторов x_3 и x_4 .

По результатам множественного корреляционного анализа были выбраны характеристики x_1 и x_4 (как демонстрирующие наибольшую взаимосвязь) для получения уравнений регрессии. При этом ограничили двумя влияющими факторами, так как при большем их числе затруднено графическое изображение взаимосвязи факторов. На рисунке приведены поверхности, полученные при использовании в качестве модели уравнения $Y = b_0 x_1^{b_1} x_4^{b_2}$. На основании анализа рисунков можно сделать заключение, что степень влияния x_1 и x_4 на межволоконные силы связи $F_{св}$, пухлость материала V , разрывную длину L , модуль упругости при растяжении E_1 , жесткость при изгибе EI и модуль упругости при изгибе $E_{изг}$ различна. Полученные для деформационных характеристик поверхности по-разному отражают их зависимость от содержания одного из компонентов структуры и прочно связанной воды.

Таким образом, в результате проведенной работы на количественном уровне установлена взаимосвязь между структурой волокон образцов неразмолотой древесной целлюлозы, полученной только за счет изменения продолжительности сульфатной варки, и их основными показателями физико-механических свойств.

Высокие значения коэффициентов корреляции позволяют заключить, что бумагообразующие свойства небеленого целлюлозного волокнистого полуфабриката в значительной степени определяются уровнем структурной организации целлюлозной матрицы и молекул остаточной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Денисенко В. П., Тертицкий М. И. Корреляционный анализ в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1968.— 152 с. [2]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 248 с. [3]. Иванов С. Н. Определение межволоконных сил связи в бумаге // Бум. пром-сть.— 1948.— № 3.— С. 6—9. [4]. Кларк Дж. Технологія целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 456 с. [5]. Комаров В. И. Критическая длина волокна — фактор деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн.— 1993.— № 4.— С. 79—83.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Комаров В. И., Фляте Д. М. Определение жесткости бумаги при изгибе // Целлюлоза, бумага и картон.— 1971.— № 30.— С. 11—13. [7]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17.