

УДК 676.2.052.

***Е.Г. Смирнова***

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

Смирнова Екатерина Григорьевна родилась в 1961 г., окончила Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 25 научных публикаций.  
E-mail: smirnovaLTA@gmail.com



## **ВОЗДЕЙСТВИЕ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ БУМАГИ И СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЕ ВОЛОКОН**

Установлено, что в процессе ускоренного старения происходит изменение субмикроскопической структуры, размеров и формы волокон, а также пористости бумаги из различных видов целлюлозы.

*Ключевые слова:* целлюлоза, фракционный состав, общий объем субмикроскопических капилляров, пористость, тепловлажное старение.

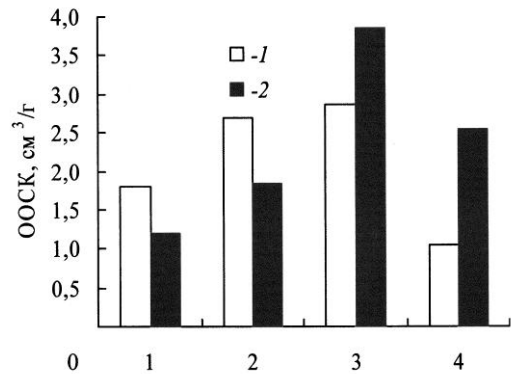
Большинство видов бумаги представляет собой композиционный материал, имеющий сложную капиллярно-пористую структуру, зависящую от вида и свойств составляющих ее волокон. Структура, форма и размеры волокон, а также их взаимное пространственное расположение определяют особенности структуры бумаги, ее механические и деформационные свойства [3, 4]. Изучение изменения структуры и размеров волокон в процессе старения важно не только для производства долговечных видов бумаги, но и для прогнозирования сохранности свойств волокон при повторном использовании.

Цель нашей работы – исследовать изменение субмикроскопической структуры, размеров и формы волокон, а также пористости бумаги в процессе ускоренного старения. Для этого в лабораторных условиях изготавливали образцы бумаги из сульфатной беленой хвойной и лиственной целлюлозы и их смеси, а также из сульфитной беленой хвойной целлюлозы. Перед отливом образцы целлюлозы размалывали в лабораторном ролле до степени помола 35 °ШР и получали бумагу массой 1 м<sup>2</sup> 80 г на листоотливном аппарате Рапид-Кеттен.

Процесс естественного старения является длительным, поэтому для определения устойчивости во времени составляющих бумагу волокон и ее свойств используют методы искусственного старения. В данном исследовании применяли метод тепловлажного старения в камере ТАВАІ (температура 80 °С, относительная влажность 65 %). Трое суток старения в этих условиях приравняются к 25 годам естественного старения.

Общий объем субмикроскопических капилляров (ООСК) у составляющих бумагу волокон определяли методом измерения так называемой недоступной для полимера воды [2, 5]. В качестве полимера использовали

Рис. 1. Изменение ООСК в процессе старения бумаги: 1 – через 0 сут, 2 – через 12 сут (1 – сульфатная беленая хвойная целлюлоза; 2 – то же лиственничная; 3 – смесь сульфатной белой хвойной (40 %) и лиственничной (60 %) целлюлозы; 4 – сульфатная беленая целлюлоза)



полиэтиленгликоль с молекулярной массой 40 000. Определение углов изломов и размеров волокон, средней длины сегмента, фракционного состава по длине и ширине волокон, а также числа и площади сосудов в образцах, содержащих лиственничную целлюлозу, осуществляли на приборе Faber-Tester LDW-STSI. Фактор формы рассчитывали как отношение проекционной длины волокна к истинной длине волокна и выражали в процентах. Удельную поверхность пор бумаги определяли порометрическим методом по трем точкам монослоя на приборе NOVA 2000. Величину pH бумаги измеряли с помощью плоского стеклянного электрода контактным способом в одной капле воды.

Как видно из рис. 1, определение ООСК у составляющих бумагу волокон до старения позволило расположить их в следующем порядке по мере убывания: сульфатная лиственничная – сульфатная хвойная – сульфитная хвойная. После старения порядок изменился и выглядел следующим образом: сульфитная хвойная – сульфатная лиственничная – сульфатная хвойная. ООСК волокна сульфатной целлюлозы в процессе старения снизился почти в 1,5 раза, а волокна сульфитной целлюлозы, наоборот, увеличился в 2,5 раза. Уменьшение ООСК у волокон двух видов сульфатной целлюлозы, вероятно, связано с отмеченным набуханием волокон в начале процесса тепловлажного старения и последующей достаточно глубокой контракцией оболочек волокон. Косвенно об этом свидетельствует уменьшение размеров волокон по окончании старения (см. таблицу).

Волокна сульфитной целлюлозы отличаются более легкой набухаемостью во влажной среде и содержат больше способных гидролизиться в условиях старения гемицеллюлоз. Эти два процесса значительно увеличивают ООСК, что в свою очередь способствует проникновению кислорода в клеточные оболочки волокон, образованию карбоксильных групп и повышению кислотности бумаги (pH бумаги понижается от 6,3 до 5,7), и, как следствие, уменьшают прочность и гибкость индивидуальных волокон. Для бумаги, изготовленной из двух видов сульфатной целлюлозы, величина pH в процессе старения изменялась незначительно, сохраняясь в пределах 6,3...6,5.

Представленный на рис. 2, фракционный состав по длине волокон у образцов бумаги из сульфатной хвойной целлюлозы свидетельствует о тенденции к снижению длины волокна при старении. Средняя длина волокон сульфатной хвойной целлюлозы уменьшается на 2,0 %, ширина – на 3,7 %.

## Результаты анализа волокон в бумаге на приборе Faber-Tester

Показатель	Значение показателя для волокон беленой сульфатной целлюлозы		
	хвойной	лиственной	смесь (40 % хвойной + 60 % лиственной)
Число исследованных волокон, шт.	12 127/10 105	20 078/20 117	-/20 025
Средняя длина волокон, мм	1,869/1,833	0,849/0,843	-/0,976
« ширина «, мкм	24,1/23,2	19,5/19,0	-/19,9
Содержание мелочи (длина > 0,2 мм), %	6,0/6,2	7,3/7,2	-/8,3
Средний фактор формы, %	86,6/86,9	90,1/91,3	-/89,7
Число изломов на волокно	0,586/0,568	0,434/0,362	-/0,439
Число больших изломов (> 60°) на 1 мм	0,137/0,133	0,132/0,100	-/0,131
Средний угол излома, град	54,475/53,215	48,522/47,195	-/48,503
Средняя длина сегмента, мм	1,499/1,487	0,698/0,726	-/0,808
Число сосудов в образце, шт.	–	269/146	-/149
Число сосудов на 100 тыс. волокон, шт.	–	40/20	-/15
Средняя площадь сосудов, мкм <sup>2</sup>	–	95185/112401	-/83113

Примечание. В числителе приведены данные до старения, в знаменателе – после него.

Локальные деформации (перегибы и морщины на волокнах) выражаются числом изломов. Слабые точки на волокне определяются числом больших изломов (угол перегиба больше 60°). Эти показатели у образцов из сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы в процессе тепловлажного старения снижаются. По-видимому, вследствие набухания волокна частично теряют деформационное напряжение и начинают выпрямляться. При этом средний угол излома у образцов из хвойной и лиственной целлюлозы снижается одинаково, примерно на 1,3°. Средний угол излома волокон до и после старения оказался меньшим у волокон лиственной целлюлозы, что объясняется присутствием в ней, помимо либриформа, сосудов (см. таблицу).

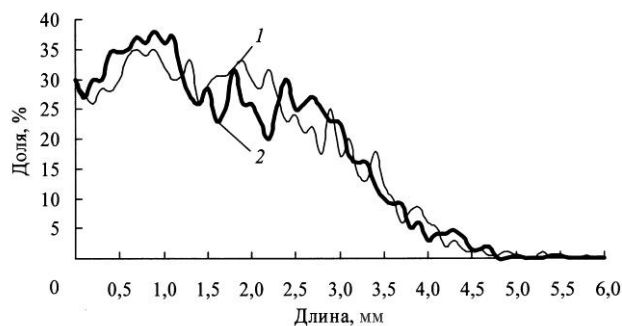


Рис. 2. Изменение длины волокон в образцах бумаги из сульфатной беленой хвойной целлюлозы в процессе тепловлажного старения: 1 – через 0 сут; 2 – через 12 сут

С числом изломов, как правило, коррелирует показатель среднего фактора формы, который определяется как отношение проекционной длины волокна к его истинной длине. Чем больше прямых волокон в образце, тем выше фактор формы. В процессе старения фактор формы в большей степени увеличивается у волокон лиственной целлюлозы, чем хвойной (соответственно на 1,3 и 0,4 %).

С учетом более сложного строения лиственной древесины, а следовательно, и получаемой из нее беленой сульфатной целлюлозы было определено число сосудов на 100 тыс. волокон и их средняя площадь до и после старения. Сосуды, или трахеи, – специализированные водопроводящие элементы лиственной древесины – образованы за счет соединения в продольном направлении широких коротких клеток (члеников сосудов) и редукции или полного упразднения разделяющих их перегородок [1]. Оказалось, что число сосудов в процессе старения бумаги из сульфатной беленой лиственной целлюлозы уменьшилось в 2 раза (от 40 до 20), а их площадь увеличилась на 18 % (от 95 000 до 112 500 мкм<sup>2</sup>). Таким образом, в процессе старения разрушилась значительная часть мелких сосудов (см. таблицу), что способствовало как снижению числа изломов на волокно и больших изломов на 1 мм, так и повышению средней длины сегмента волокон при старении бумаги из лиственной целлюлозы.

Большинство видов бумаги представляют собой композиты, состоящие из различных полуфабрикатов. Как с технологической, так и экономической точек зрения целесообразна замена части хвойной целлюлозы в бумаге на лиственную. Двухкомпонентный состав бумаги существенно изменяет ее структуру, что может повлиять на состояние составляющих ее волокон и процесс старения.

Обнаружено, что до старения ООСК у волокон бумаги, изготовленной из смеси 60 % лиственной и 40 % хвойной сульфатной беленой целлюлозы, оказался близок к образцу бумаги из 100 % лиственной целлюлозы (см. рис. 1). После старения ООСК у волокон данного образца бумаги увеличился более, чем в 1,3 раза, тогда как при старении бумаги, изготовленной из отдельных видов этих волокон, ООСК имеет тенденцию к снижению. Повышение ООСК можно объяснить образованием более компактной, но менее устойчивой структуры композита, что обеспечивает волокнам большую подвижность при набухании и соответственно рост ООСК. Как видно из таблицы, большинство показателей волокон в бумаге-композите близки к показателям волокон в бумаге из лиственной целлюлозы. Однако средняя площадь сосудов в бумаге-композите существенно ниже, чем в бумаге, изготовленной из беленой сульфатной лиственной целлюлозы, что свидетельствует о сохранении мелких сосудов при старении.

При определении удельной поверхности пор в бумаге учитывается удельная поверхность как макро- (промежутки между волокнами), так и микропор (поры в волокнах) [3]. В процессе старения удельная поверхность пор в образцах бумаги из сульфатной хвойной целлюлозы увеличивается на 21 %, из лиственной – на 47 %. Это происходит вследствие изменения

размеров волокон по длине и ширине, уменьшения общего объема субкапилляров, а для бумаги из лиственной целлюлозы еще и в результате разрушения мелких сосудов. Известно, что бумага из смеси волокон целлюлозы из хвойной и лиственной древесины обладает более плотной структурой и меньшей пористостью. По завершении процесса старения пористость образца бумаги из смеси волокон оказалась в 4,5 раза меньше, чем из сульфатной хвойной целлюлозы, и в 3,4 раза меньше, чем из лиственной целлюлозы.

#### *Выводы*

1. В условиях ускоренного тепловлажного старения структура бумаги и составляющих ее волокон подвержена существенным изменениям. ООСК у волокон бленой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы заметно понижается (в 1,5 раза). При этом пористость бумаги из хвойной целлюлозы возрастает на 21 %, из лиственной – на 47 %. У волокон бленой сульфитной хвойной целлюлозы ООСК увеличивается в процессе старения в 2,5 раза.

2. Более высокая пористость бумаги из бленой сульфатной лиственной целлюлозы по сравнению с бумагой из хвойной целлюлозы объясняется разрушением мелких сосудов, о чем свидетельствует уменьшение количества сосудов в бумаге после старения в 2 раза при увеличении их площади на 18 %.

3. В процессе старения бумаги волокна бленой сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы частично распрямляются за счет снятия деформационных напряжений. Об этом свидетельствует уменьшение угла изломов, количества больших изломов и изломов на волокно, а также увеличение среднего фактора формы.

4. Фракционный состав волокон по длине и ширине в бумаге из бленой сульфатной лиственной целлюлозы подвержен меньшему изменению, чем из хвойной целлюлозы. Средняя длина волокон в бумаге из хвойной целлюлозы уменьшается на 2,0 %, ширина – на 3,7 %, в бумаге из лиственной целлюлозы – соответственно на 0,7 и 2,6 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович, М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. Кн. 1 [Текст] / М.Л. Рабинович, А.В. Болобова, В.И. Кондращенко. – М.: Наука, 2001. – 263 с.
2. Трейманис, А.П., Громов В.С., Кампусе А.А. Химия древесины. – 1975. – № 4. – С. 22.
3. Фляте, Д.М. Свойства бумаги [Текст] / Д.М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 680 с.
4. Фролов, М.В. Структурная механика бумаги [Текст] / М.В. Фролов. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – 267 с.
5. Stone, J.E., Scallan A.M. Technical Repot. – 1967. – N 528. – 32 p.

Поступила 27.01.09

---

*E.G. Smirnova*

Saint-Petersburg State Forest Technical Academy

**Aging Effect on Paper Structure and Constituent Fibers**

It is established that change of submicroscopic structure, size and form of fibers occurs place in the process of accelerated ageing, as well as paper porosity from different paper types.

Keywords: pulp, fractional composition, total volume of submicroscopic capillaries, porosity, thermomoist ageing.

---