

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 КРАХМАЛА  
В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ  
НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА БУМАГИ**

Показано, что характер деформирования бумаги в присутствии катионного крахмала в композиции при рН 5,0 и 9,0 определяется процессами, происходящими в конечной области замедленно-упругих деформаций, а также трещиностойкостью на последней стадии деформирования. Вклад неупругой деформации в вязкоупругость бумаги в большей степени проявляется в образцах, изготовленных в щелочной среде. Установлен оптимальный расход катионного крахмала в кислой и щелочной средах для повышения прочности и вязкоупругости.

катионный крахмал, бумага, вязкоупругие свойства, работа разрушения, «критическая» длина волокна, жесткость при изгибе, жесткость при растяжении, межволоконные силы связи, разрушающее напряжение.

Данная работа является продолжением серии статей [1, 2], посвященных исследованию влияния различных технологических факторов на наполнения на вязкоупругие свойства бумаги.

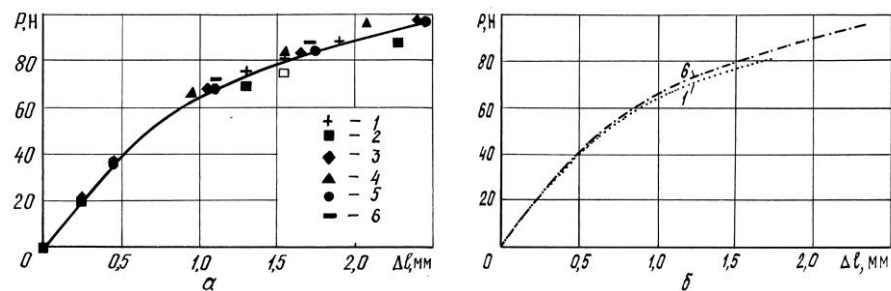
Из органических веществ и их производных, используемых для удержания наполнителей, в настоящее время широко используется модифицированный катионный крахмал. Будучи близким по своей химической природе к целлюлозе, крахмал образует дополнительные межволоконные связи в бумаге, повышая ее прочность. Придание крахмалу катионных свойств значительно улучшает его адсорбцию на волокнах целлюлозы и повышает флокулирующую способность, что важно для удержания наполнителей. В процессе производства целлюлозно-бумажных материалов компо-

зиция бумаги по химикатам во многом определяет ее структуру и соответственно свойства, поэтому исследование влияния расхода крахмала как самостоятельного технологического фактора является важным для построения общей картины формирования свойств, в том числе и вязкоупругих.

Цель работы – исследовать влияние расхода вводимого в бумажную массу катионного крахмала на вязкоупругие, прочностные и деформационные свойства бумаги.

В эксперименте использовали катионный крахмал «Hi-Cat» со степенью замещения 0,035 ... 0,040. Были изготовлены лабораторные образцы бумаги в кислой (рН 5,0) и щелочной (рН 9,0) средах с различным расходом катионного крахмала: (2, 4, 6, 8 и 10 кг/т), а также без него. В кислой области рН регулировали сульфатом алюминия, в щелочной – гидроксидом натрия. Необходимое для достижения заданного значения рН среды количество химикатов определяли опытным путем.

Все отливки были изготовлены из смеси 85 % лиственной сульфатной беленой целлюлозы и 15 % хвойной сульфатной беленой целлюлозы, размолотой до 30 °ШР, с постоянной массой 1 м<sup>2</sup> – 70 г. У образцов были



определены прочностные, деформационные и вязкоупругие характеристики.

Рис. 1. Кривые зависимости  $P - \Delta l$  образцов бумаги, изготовленной с различными расходами катионного крахмала при рН 5,0 (а) и 9,0 (б): 1 – 0 кг/т; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10 кг/т

В качестве вязкоупругих характеристик для обсуждения выбраны работа разрушения образцов; работы, совершаемые на различных этапах деформирования образцов; абсорбированная энергия разрушения (ТЕА).

На рис. 1 представлены характерные точки зависимости  $P - \Delta l$  (усилие–удлинение) образцов бумаги, изготовленной при различных расходах катионного крахмала в кислой и щелочной средах. Проведена усредненная кривая. При рН 5,0 добавка в бумажную массу крахмала повышает разрушающее усилие и удлинение до разрыва по сравнению с исходным значением во всем диапазоне варьирования расхода крахмала (рис. 1, а). В щелочной среде картина аналогична. Кривые зависимостей  $P - \Delta l$  для образцов с крахмалом, изготовленных в щелочной среде, расположены достаточно близко, поэтому на рис. 1, б изображены только крайние из них. Из рис. 1

следует, что при добавлении крахмала как в кислой, так и в щелочной среде значительно возрастает удлинение до разрыва.

Таблица 1

**Зависимость работы разрушения и ее составляющих от расхода катионного крахмала в кислой и щелочной средах**

рН бумажной массы	Расход крахмала, кг/т	$A_y$ ,	$A_{3-y}$ ,	$A_n$ ,	$A_t$ ,	$A_p$ ,
		мДж				
5,0	0	4,3	33,0	38,3	32,7	108,3
	2	2,2	34,2	36,3	57,9	130,2
	4	6,9	35,5	46,9	65,6	154,9
	6	2,4	31,3	46,9	45,0	128,3
	8	8,0	41,3	48,5	64,6	155,2
	10	8,5	36,3	52,6	52,0	149,4
9,0	0	5,9	25,2	29,9	28,8	89,9
	2	6,2	31,0	46,3	41,4	124,6
	4	7,6	35,8	45,9	70,2	159,5
	6	6,5	36,2	49,7	57,8	149,9
	8	6,9	31,7	44,9	74,2	162,0
	10	3,1	36,0	51,3	57,1	147,5

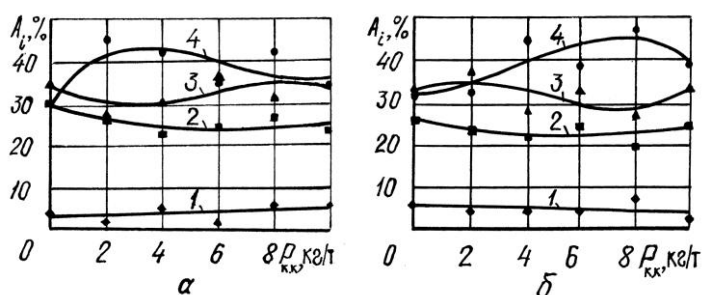


Рис. 2. Зависимость относительного вклада составляющих  $A_i$  в работу разрушения от расхода катионного крахмала  $P_{к.к}$  при рН 5,0 (а) и 9,0 (б): 1 – работа в упругой зоне деформирования  $A_y$ ; 2 – работа в замедленно-упругой зоне деформирования  $A_{3-y}$ ; 3 – работа, затрачиваемая на деформирование образца от начала развития пластических деформаций до зоны предразрушения  $A_n$ ; 4 – работа, затрачиваемая на развитие трещины  $A_t$

Величины работ, затрачиваемых на определенном этапе деформирования, а также работы разрушения при изменении расхода катионного крахмала представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены графики, отражающие связь между относительным вкладом составляющих работы разрушения ( $A_y$  – работа в упругой зоне деформирования,  $A_{3-y}$  – работа в замедленно-упругой зоне деформирования,  $A_n$  – работа, затрачиваемая на деформирование образца от начала развития пластических деформаций до зоны предраз-

рушения,  $A_T$  – работа, затрачиваемая на развитие трещины) в общую работу и расходом катионного крахмала в кислой и щелочной средах.

Как следует из табл. 1, наименьшей по величине как в кислой, так и в щелочной среде является составляющая общей работы, совершаемой в упругой области деформирования, а также ее вклад в работу разрушения (рис. 2). Более высокие значения имеет характеристика  $A_T$ , наибольший вклад в работу разрушения  $A_p$  вносят  $A_n$  и  $A_T$ . Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что с увеличением расхода крахмала работа  $A_p$  растет как в кислой, так и в щелочной среде.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что при pH 5,0 введение крахмала в больших количествах увеличивает упругую составляющую работы  $A_y$ , которая при pH 9,0 с введением в массу крахмала практически не изменяется. Наиболее существенно в щелочной среде с введением крахмала возрастает работа, затрачиваемая на развитие трещины, а также ее вклад в общую работу (см. табл. 1, рис. 2, б).

Вклад  $A_y$  и  $A_{3-y}$  (рис. 2) при увеличении расхода крахмала изменяется незначительно, более заметные, но противоположного характера, изменения, как и в случае с катионным полиакриламидом [2], наблюдаются у составляющих  $A_T$  и  $A_n$ .

Характер изменений, происходящих с относительной долей  $A_y$ , в кислой и щелочной средах отличается: при pH 5,0 доля  $A_y$  с увеличением расхода катионного крахмала незначительно возрастает, а при pH 9,0 – также незначительно снижается. Данные эксперимента и корреляционного анализа (табл. 3) позволяют утверждать, что вязкоупругость образцов бумаги, изготовленной с различным расходом катионного крахмала в кислой среде, определяется процессами, происходящими на всех стадиях деформирования исследуемого материала. Наиболее тесную взаимосвязь с работой разрушения из всех ее составляющих имеет  $A_T$ . При отливе с крахмалом в щелочной среде вязкоупругие свойства определяются процессами, происходящими на неупругих стадиях деформирования образцов (табл. 4). В данном случае наибольшее влияние на работу разрушения оказывает работа, затрачиваемая на последней стадии деформирования.

Незначительный рост упругой составляющей работы при добавлении крахмала в кислой среде можно объяснить, очевидно, тем, что азот амидных групп, введенных в крахмал, способен притягивать протоны, его катионные свойства при этом возрастают. Это приводит к образованию более плотной структуры, в которой упругие свойства проявляются в большей степени (данные табл. 2 свидетельствуют, что увеличение количества вводимого крахмала в кислой среде вызывает повышение плотности и снижение толщины образцов).

Таблица 2

**ВЛИЯНИЕ РАСХОДА КАТИОННОГО КРАХМАЛА НА ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАТИВНОСТЬ БУМАГИ,  
ИЗГОТОВЛЕННОЙ В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ**

рН бу- маж- ной массы	Расход крахма- ла, кг/т	$F_{св}$ , МПа	$L_0$ , м	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\delta$ , мкм	$L$ , м	$\sigma_p$ , МПа	$P_{отн}$ , кПа	$R_{отн}$ , мН	$l_{кр}$ , мм	$E_1$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E\delta \cdot 10^{-3}$ , Н/м	$\sigma_p/E_1$ , %	$EI$ , мН·см <sup>2</sup>	ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	Индекс ТЕА, Дж/г
5,0	0	<b>1,32</b>	<b>7689</b>	0,73	86,2	9356	<b>67,87</b>	<b>443</b>	830	0,712	6959	1,89	<b>600</b>	0,98	<b>33,4</b>	72,2	1,08
	2	1,38	7922	0,76	85,4	9000	68,01	496	874	0,780	6269	2,28	535	1,08	30,9	86,8	1,30
	4	1,79	8829	0,78	81,2	10234	80,16	487	632	0,641	7146	2,40	580	1,12	33,9	103,3	1,54
	6	2,56	9483	0,78	82,8	9913	77,27	607	579	0,508	8129	2,07	673	0,95	35,6	85,5	1,28
	8	1,72	6661	0,78	82,4	10038	78,12	464	682	0,513	6654	2,45	548	1,17	32,2	103,5	1,54
	10	1,68	9352	0,79	83,0	10078	79,65	536	659	0,710	6953	2,31	577	1,15	40,5	99,6	1,49
9,0	0	<b>1,85</b>	<b>9464</b>	0,76	81,8	8666	<b>66,25</b>	<b>493</b>	691	0,625	6992	1,73	<b>572</b>	0,95	<b>34,3</b>	59,9	0,89
	2	1,98	8857	0,77	83,0	9488	74,53	438	677	0,603	7240	2,06	601	1,03	37,6	83,1	1,24
	4	1,83	9165	0,77	86,6	9883	76,39	536	691	0,596	6586	2,45	570	1,16	44,7	106,3	1,59
	6	1,71	9063	0,77	86,8	9800	75,12	512	490	0,691	6686	2,34	580	1,12	37,9	99,9	1,49
	8	2,04	8857	0,78	85,0	10194	79,47	569	744	0,486	6588	2,45	560	1,21	39,6	108,0	1,61
	10	2,08	9492	0,79	85,6	9527	74,79	577	623	0,511	6802	2,35	582	1,10	39	98,3	1,47

Примечание. Здесь и далее, в табл. 3, 4, полужирным шрифтом выделены величины характеристик, принятые на рис. 5 за 100 %.



Таблица 3

**Коэффициенты корреляции вязкоупругих характеристик с деформативностью и прочностью образцов бумаги, изготовленной с применением катионного крахмала при pH 5,0**

Характеристика	ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	l <sub>кр</sub> , мм	σ <sub>p</sub> /E <sub>1</sub> , %	A <sub>y</sub> ,	A <sub>3-y</sub> ,	A <sub>п</sub> ,	A <sub>т</sub> ,	A <sub>p</sub> ,	A <sub>y</sub> ,	A <sub>3-y</sub> ,	A <sub>п</sub> ,	A <sub>т</sub> ,
				мДж				%				
P <sub>p</sub> , Н	0,79	-0,55	0,48	0,71	0,40	<b>0,98</b>	0,46	0,79	0,59	-0,74	0,26	0,05
σ <sub>p</sub> , МПа	<b>0,82*</b>	-0,58	0,48	0,67	0,40	<b>0,94</b>	0,53	<b>0,82</b>	0,53	-0,78	0,18	0,14
ε <sub>p</sub> , %	<b>0,94</b>	-0,16	<b>0,90</b>	0,59	0,76	0,48	<b>0,97</b>	<b>0,94</b>	0,38	-0,63	-0,63	<b>0,80</b>
E <sub>1</sub> , МПа	-0,14	-0,61	-0,60	-0,21	-0,53	0,38	-0,35	-0,14	-0,21	-0,33	<b>0,72</b>	-0,47
P <sub>отн</sub> , кПа	0,05	-0,36	-0,35	-0,30	-0,47	0,40	-0,09	0,05	-0,40	-0,58	0,45	-0,12
R, мН	-0,55	0,75	-0,08	-0,38	-0,08	<b>-0,85</b>	-0,25	-0,55	-0,26	0,71	-0,44	0,07
F <sub>св</sub> , МПа	0,17	-0,76	-0,34	-0,29	-0,49	0,29	-0,41	-0,23	-0,27	-0,17	0,46	-0,49
L <sub>о</sub> , м	0,02	0,05	-0,29	-0,12	-0,61	0,38	-0,18	0,02	-0,15	-0,62	0,45	-0,27
L, м	0,73	-0,62	0,40	0,72	0,39	<b>0,92</b>	0,40	0,73	0,62	-0,64	0,29	-0,02
EI, мН·см <sup>2</sup>	0,22	-0,01	0,10	0,45	-0,10	0,73	-0,21	0,22	0,48	-0,38	0,66	-0,51
A <sub>y</sub> , мДж	0,74	-0,15	0,80	1,00	0,77	0,74	0,43	0,74	<b>0,97</b>	-0,26	0,03	0,03
A <sub>3-y</sub> , мДж	0,72	-0,25	<b>0,87</b>	0,77	1,00	0,43	0,66	0,72	0,67	-0,07	-0,38	0,44
A <sub>п</sub> , мДж	0,73	-0,53	0,47	0,74	0,43	1,00	0,34	0,73	0,64	-0,62	0,37	-0,08
A <sub>т</sub> , мДж	<b>0,89</b>	-0,18	0,79	0,43	0,66	0,34	1,00	<b>0,89</b>	0,21	-0,64	-0,73	<b>0,90</b>
A <sub>p</sub> , мДж	<b>0,99</b>	-0,32	0,85	0,74	0,72	0,73	<b>0,89</b>	1,00	0,54	-0,73	-0,36	0,59
l <sub>кр</sub> , мм	-0,32	1,00	0,07	-0,15	-0,25	-0,53	-0,18	-0,32	-0,06	0,25	-0,33	0,02
σ <sub>p</sub> /E <sub>1</sub> , %	<b>0,85</b>	0,07	1,00	0,80	<b>0,87</b>	0,47	0,79	<b>0,85</b>	0,67	-0,36	-0,52	0,57
A <sub>y</sub> , %	0,54	-0,06	0,67	<b>0,97</b>	0,67	0,64	0,21	0,54	1,00	-0,05	0,16	-0,19
A <sub>3-y</sub> , %	-0,73	0,25	-0,36	-0,26	-0,07	-0,62	-0,64	-0,73	-0,05	1,00	0,16	-0,47
A <sub>п</sub> , %	-0,36	-0,33	-0,52	0,03	-0,38	0,37	-0,73	-0,36	0,16	0,16	1,00	<b>-0,91</b>
A <sub>т</sub> , %	0,59	0,02	0,57	0,03	0,44	-0,08	<b>0,90</b>	0,59	-0,19	-0,47	<b>-0,91</b>	1,00
ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	1,00	-0,32	<b>0,85</b>	0,74	0,72	0,73	<b>0,89</b>	<b>0,99</b>	0,54	-0,73	-0,36	0,59

\* Значимая величина  $r \geq 0,81$ .

Таблица 4

Коэффициенты корреляции вязкоупругих характеристик с деформативностью и прочностью образцов бумаги, изготовленной с применением катионного крахмала при pH 9,0

Характеристика	TEA, Дж/м <sup>2</sup>	l <sub>кр</sub> , мм	σ <sub>p</sub> /E <sub>1</sub> , %	A <sub>y</sub> ,	A <sub>3-у</sub> ,	A <sub>п</sub> ,	A <sub>т</sub> ,	A <sub>р</sub> ,	A <sub>y</sub> ,	A <sub>3-у</sub> ,	A <sub>п</sub> ,	A <sub>т</sub> ,
				мДж					%			
P <sub>p</sub> , Н	<b>0,99*</b>	-0,42	<b>0,96</b>	0,21	<b>0,82</b>	<b>0,82</b>	<b>0,94</b>	<b>0,99</b>	-0,26	<b>-0,91</b>	-0,48	<b>0,85</b>
σ <sub>p</sub> , МПа	<b>0,94</b>	-0,54	<b>0,93</b>	0,23	0,69	0,78	<b>0,90</b>	<b>0,94</b>	-0,15	<b>-0,94</b>	-0,46	<b>0,82</b>
ε <sub>p</sub> , %	<b>0,99</b>	-0,41	<b>0,96</b>	0,12	<b>0,86</b>	<b>0,81</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	-0,35	<b>-0,86</b>	-0,53	<b>0,89</b>
E <sub>1</sub> , МПа	-0,74	0,33	<b>-0,81</b>	-0,26	-0,54	-0,30	<b>-0,84</b>	-0,74	0,02	0,68	0,85	<b>-0,89</b>
Π <sub>отн</sub> , кПа	0,61	-0,62	0,66	-0,28	0,45	0,32	0,70	0,61	-0,26	-0,55	-0,62	0,75
R, мН	-0,11	-0,65	0,04	0,22	-0,51	-0,44	0,06	-0,11	0,53	-0,26	-0,39	0,20
F <sub>св</sub> , МПа	0,13	<b>-0,81</b>	0,15	-0,53	-0,06	0,19	0,14	0,13	-0,16	-0,29	0,08	0,14
L <sub>о</sub> , м	-0,41	0,21	-0,46	-0,63	-0,11	-0,31	-0,38	-0,41	-0,41	0,61	0,19	-0,31
L, м	<b>0,96</b>	-0,46	<b>0,96</b>	0,34	0,71	0,73	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	-0,08	<b>-0,95</b>	-0,55	<b>0,86</b>
EI, мН·см <sup>2</sup>	0,79	-0,22	0,75	0,35	0,69	0,53	<b>0,81</b>	0,79	-0,25	-0,67	-0,57	0,78
A <sub>y</sub> , мДж	0,17	0,13	0,29	1,00	-0,10	-0,21	0,28	0,17	0,68	-0,36	-0,56	0,33
A <sub>3-у</sub> , мДж	<b>0,85</b>	0,01	0,69	-0,10	1,00	<b>0,92</b>	0,71	<b>0,85</b>	-0,71	-0,51	-0,14	0,57
A <sub>п</sub> , мДж	<b>0,81</b>	-0,14	0,65	-0,21	<b>0,92</b>	1,00	0,63	<b>0,81</b>	-0,69	-0,54	0,06	0,45
A <sub>т</sub> , мДж	<b>0,97</b>	-0,52	<b>0,99</b>	0,28	0,71	0,63	1,00	<b>0,97</b>	-0,12	<b>-0,94</b>	-0,73	<b>0,98</b>
A <sub>р</sub> , мДж	<b>0,99</b>	-0,41	<b>0,97</b>	0,17	<b>0,85</b>	<b>0,81</b>	<b>0,97</b>	1,00	-0,30	<b>-0,89</b>	-0,54	<b>0,89</b>
l <sub>кр</sub> , мм	-0,41	1,00	-0,54	0,13	0,01	-0,14	-0,52	-0,41	-0,19	<b>0,68</b>	0,49	-0,59



$\sigma_p/E_1, \%$	<b>0,97</b>	-0,54	1,00	0,29	0,69	0,65	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	-0,08	<b>-0,96</b>	-0,70	<b>0,96</b>
$A_y, \%$	-0,30	-0,19	-0,08	0,68	-0,71	-0,69	-0,12	-0,30	1,00	-0,11	-0,44	0,03
$A_{3-y}, \%$	<b>-0,89</b>	0,68	<b>-0,96</b>	-0,36	-0,51	-0,54	<b>-0,94</b>	<b>-0,89</b>	-0,11	1,00	0,70	<b>-0,92</b>
$A_{II}, \%$	-0,54	0,49	-0,70	-0,56	-0,14	0,06	-0,73	-0,54	-0,44	0,70	1,00	<b>-0,85</b>
$A_I, \%$	<b>0,89</b>	-0,59	<b>0,96</b>	0,33	0,57	0,45	<b>0,98</b>	<b>0,89</b>	0,03	<b>-0,92</b>	<b>-0,85</b>	1,00
TEA, Дж/м <sup>2</sup>	1,00	-0,41	<b>0,97</b>	0,17	<b>0,85</b>	<b>0,81</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	-0,30	<b>-0,89</b>	-0,54	<b>0,89</b>

\* Значимая величина  $r \geq 0,81$ .

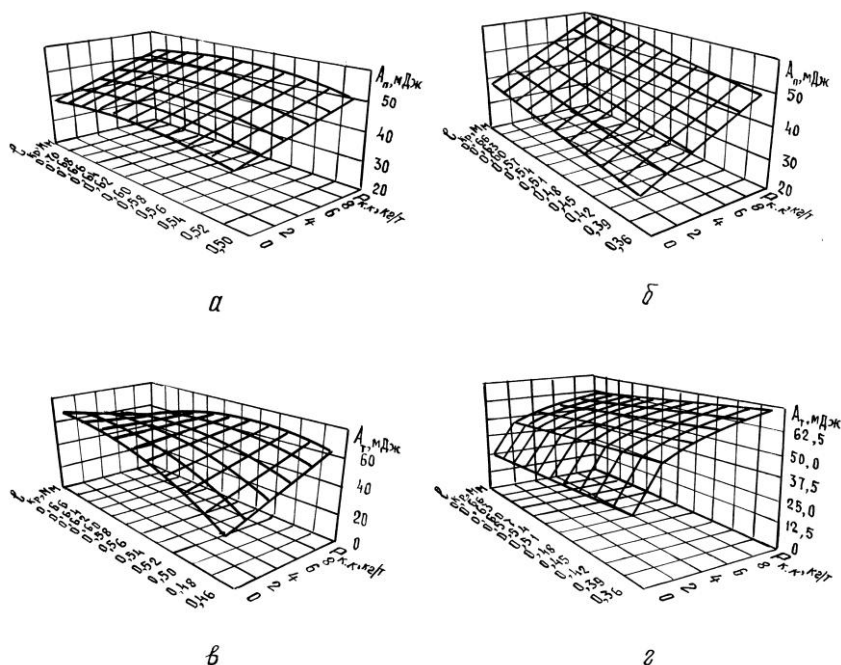


Рис. 3. Влияние «критической» длины волокна  $l_{кр}$  при различном расходе катионного крахмала на  $A_{п}$  (а, б) и  $A_{т}$  (в, г):  
а, в – рН 5,0; б, г – рН 9,0

Одной из интегральных характеристик структуры материала является «критическая» длина волокна  $l_{кр}$ . В соответствии с выдвинутой в [3] гипотезой, поведение материала после предела упругости во многом определяется характеристикой  $l_{кр}$ . Поэтому нами проведена оценка взаимосвязи характеристик вязкоупругости ( $A_{и}$  и  $A_{п}$ ) с  $l_{кр}$  при различном расходе катионного крахмала. На рис. 3 представлены изменения  $A_{п}$  и  $A_{т}$  в виде поверхностей отклика. Как следует из рис. 3 а, б, величина  $l_{кр}$  в кислой среде оказывает преобладающее влияние на характеристику  $A_{т}$ , в щелочной – на  $A_{п}$ . Следовательно, неупругие деформации начинают преобладать над упругими в щелочной среде раньше, чем в кислой. Рост характеристики  $A_{п}$  наблюдается при повышении расхода катионного крахмала как в кислой, так и в щелочной среде. Работа  $A_{т}$  в щелочной среде также увеличивается при добавлении крахмала, а в кислой среде рост  $A_{т}$  происходит только при низкой «критической» длине волокна. Увеличение  $A_{т}$  и  $A_{п}$ , главных составляющих работы разрушения, приводит к росту данной характеристики в кислой среде (рис. 4). Наибольший вклад вносит рост  $A_{п}$ . В щелочной среде общая работа растет с увеличением как  $A_{т}$ , так и  $A_{п}$ .

Отношение  $\sigma_p/E_1$  при изменении характеристик  $A_{II}$  и  $A_T$  в кислой среде увеличивается с ростом  $A_T$ , особенно при высоких значениях  $A_{II}$ .

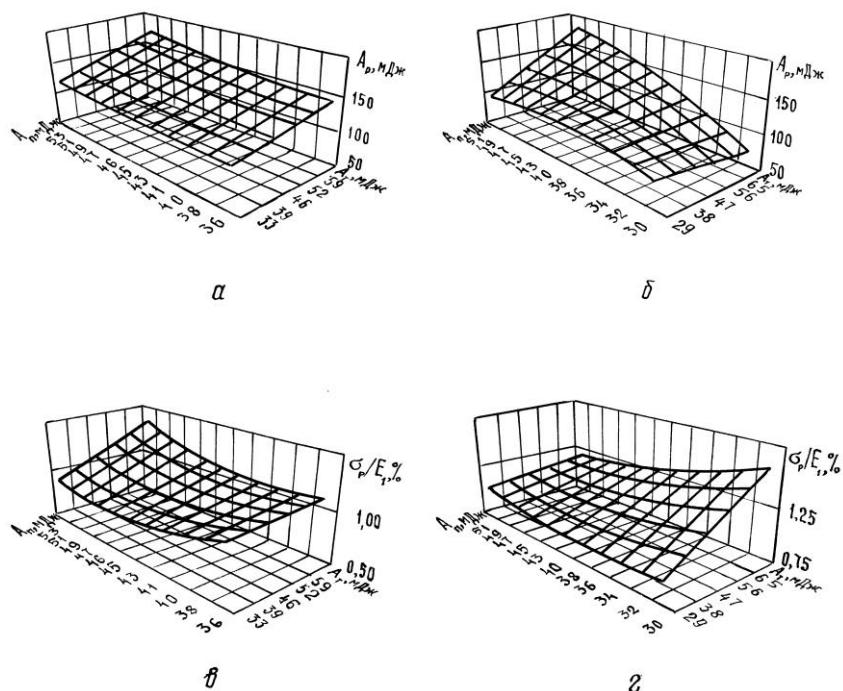


Рис. 4. Влияние изменения работ  $A_{II}$  и  $A_T$  при различном расходе катионного крахмала на  $A_p$  (а, б) и отношение  $\sigma_p/E_1$  (в, г):  
а, в – pH 5,0; б, г – pH 9,0

В щелочной среде это отмечено только при низких значениях  $A_{II}$ . В обоих случаях увеличение отношения происходит за счет роста разрушающего напряжения.

Для выявления взаимосвязи вязкоупругих характеристик с прочностными и деформационными свойствами бумаги, а также фундаментальных свойств волокон и характеристик вязкоупругости был проведен корреляционный анализ.

В табл. 2 представлены данные о влиянии количества вводимого катионного крахмала в кислой и щелочной средах на фундаментальные свойства, прочностные и деформационные характеристики бумаги, в табл. 3, 4 – корреляция между исследуемыми характеристиками. На рис. 5 приведены зависимости, показывающие изменение исследуемых характеристик с ростом расхода катионного крахмала (за 100 % принята величина, соответствующая исходному образцу, т.е. без добавления крахмала).

Как следует из данных табл. 3 и рис. 5, а, б, введение в массу катионного крахмала в кислой среде способствует росту межволоконных сил связи и нулевой разрывной длины по сравнению с исходным значением. В

щелочной среде силы связи и собственной прочности волокна остаются на прежнем уровне.

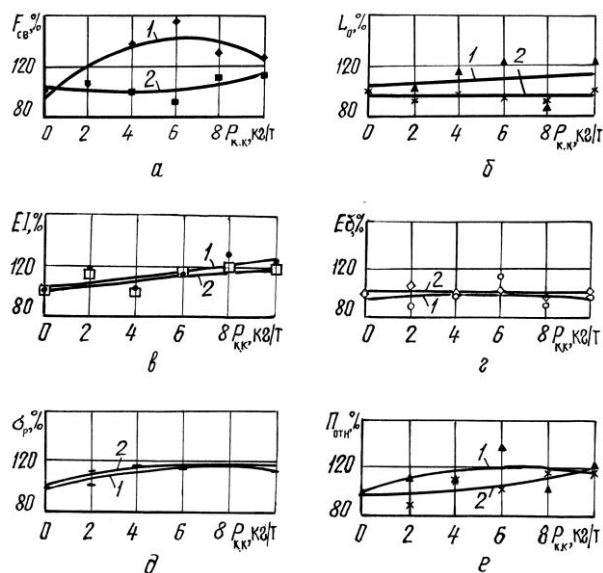


Рис. 5. Влияние расхода катионного крахмала на фундаментальные свойства (*a*, *б*), деформационные (*в*, *г*) и прочностные (*д*, *е*) характеристики: *a* – межволоконные силы связи, *б* – нулевая разрывная длина, *в* – жесткость при изгибе, *г* – жесткость при растяжении, *д* – разрушающее напряжение; *е* – относительное сопротивление продавливанию; 1 – pH 5,0; 2 – pH 9,0

Введение крахмала в массу не вызывает изменения жесткости при растяжении как в кислой, так и в щелочной среде (рис. 5, *a*). Жесткость при изгибе (рис. 5, *б*) возрастает в обоих случаях. В кислой среде повышение жесткости при изгибе обусловлено увеличением модуля упругости при изгибе, в щелочной, кроме этого, – ростом толщины образцов.

При добавке катионного крахмала характеристики прочности образцов (разрушающее напряжение (рис. 5, *д*) и сопротивление продавливанию (рис. 5, *е*)) растут, что связано с увеличением работы разрушения. В данном случае рост прочности при растяжении, как и при введении ПАА в массу [2], обусловлен в основном увеличением вязкоупругости образцов.

Данные табл. 2 показывают, что среднее значение  $l_{кр}$  для образцов с крахмалом, изготовленных в щелочной среде, ниже, чем в кислой, так как абсолютные значения межволоконных сил связи выше. Приведенные в табл. 3, 4 данные свидетельствуют, что рост  $l_{кр}$  вызывает снижение сил связи у образцов с крахмалом, изготовленных как в кислой, так и в щелочной среде.

Представленная в табл. 2 характеристика вязкоупругости ТЕА при введении крахмала имеет тенденцию к повышению как при рН 5,0, так и при рН 9,0. У образцов, изготовленных в кислой среде, увеличение ТЕА приводит к росту деформации разрушения, характеристик прочности при растяжении ( $P_p$ ,  $\sigma_p$ ,  $L$ ) и жесткости при изгибе, например характеристик вязкоупругости – составляющих работы разрушения (табл. 3). Аналогичная связь между неупругими составляющими работы разрушения и ТЕА (табл. 4) выявлена и для образцов с крахмалом, изготовленных в щелочной среде.

Как следует из табл. 3, при рН 5,0 с введением крахмала повышение работы  $A_p$  обусловлено ростом всех ее составляющих. Изменение в сторону увеличения характеристик прочности при растяжении ( $P_p$  и  $\sigma_p$ ) и разрывной длины происходит за счет роста работ, совершаемых на стадиях упругих ( $A_y$ ) и замедленно-упругих ( $A_n$ ) деформаций. Увеличение  $A_{3-y}$  и  $A_t$  способствует росту деформации разрушения образцов, аналогичным образом связаны работа разрушения и ТЕА с прочностью при растяжении и деформацией разрушения (табл. 3).

В щелочной среде с введением крахмала прочность при растяжении ( $P_p$ ,  $\sigma_p$ ,  $L$ ), деформация разрушения и работа  $A_p$  растут за счет увеличения неупругих составляющих последней ( $A_{3-y}$ ,  $A_n$  и  $A_t$  (табл. 4)). При более высоких значениях  $A_p$  и  $A_t$  начальный модуль упругости, как правило, ниже, т. е. бумага в данном случае в большей степени проявляет вязкие свойства и в меньшей – упругие.

При сравнении коэффициентов корреляции вязкоупругих и прочностных показателей бумаги, изготовленной в кислой и щелочной средах, необходимо отметить, что при рН 5,0 вклад в прочность вносит работа, совершаемая как в упругой зоне деформирования, так и на неупругих участках деформации, а при рН 9,0 прочность определяется исключительно вязкоупругими свойствами. На прочность при растяжении в нашем случае влияют составляющие работы, совершаемой на неупругих участках деформирования образцов. Рост  $A_t$  для бумаги, изготовленной в щелочной среде, приводит к увеличению относительного сопротивления продавливанию.

При повышении относительного вклада  $A_n$  доля  $A_t$  снижается, и наоборот. Это характерно для образцов, изготовленных как в кислой, так и в щелочной среде.

#### *Выводы*

1. Увеличение расхода катионного крахмала при рН 5,0 приводит к росту вязкоупругости за счет увеличения всех составляющих работы разрушения. Прочность образцов, изготовленных в кислой среде с введением в массу катионного крахмала, повышается за счет роста упругой составляющей работы разрушения  $A_y$  и работы на последнем участке зоны замедленно-упругих деформаций  $A_n$ , а также величины ТЕА.

2. Увеличение расхода катионного крахмала при рН 9,0 приводит к росту вязкоупругости за счет увеличения неупругих составляющих работы

разрушения  $A_{3-y}$ ,  $A_n$  и  $A_r$ . Упругие свойства образцов при этом практически не изменяются.

3. Характер деформирования бумаги в присутствии катионного крахмала как при pH 5,0, так и 9,0 определяется процессами, происходящими в конечной области замедленно-упругих деформаций, а также трещиностойкостью на последней стадии деформирования. Вклад неупругой деформации в вязкоупругость бумаги более весом в образцах, изготовленных в щелочной среде.

4. Оптимальный расход катионного крахмала в кислой среде для повышения характеристик прочности и вязкоупругости – 4 кг/т, в щелочной – 8 кг/т. Фундаментальные характеристики достигают своего максимального значения в кислой среде при добавке крахмала в количестве 6 кг/т, в щелочной – 10 кг/т.

5. Подтверждено влияние «критической» длины волокна на вязкоупругие характеристики бумаги. Введение в бумажную массу катионного крахмала позволяет регулировать эту величину, причем в кислой среде данное воздействие проявляется в большей степени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров В.И., Кузнецова М.Ю. Влияние pH бумажной массы на вязкоупругие свойства бумаги для печати // Лесн. журн. – 2001. – №. 3. – С. 112-123. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Комаров В.И., Кузнецова М.Ю. Влияние расхода катионного полиакриламида в кислой и щелочной средах на вязкоупругие свойства бумаги // Лесн. журн. – 2001. – №. 4. – С. 86-98. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Комаров В.И. Механизм разрушения целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. – 1999. – №. 4. – С. 96-103. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Архангельский государственный  
технический университет  
Поступила 23.02.01

9

*V.I. Komarov, M.Yu. Kuznetsova*

#### **Influence of Cationic Starch Discharge in Acid and Alkaline Media on Paper Viscoelasticity**

The nature of paper deformation in the presence of cationic starch in the composition at pH 5.0 and 9.0 is shown to be determined by the processes occurring at the finite stage of slowly-elastic deformations and also by the crack resistance at the last deformation stage. Contribution of inelastic deformation to the paper viscoelasticity comes out to the larger degree in the samples prepared in the alkaline medium. The optimum cationic starch consumption in the acid and alkaline media is established for increasing strength and viscoelasticity.