

УДК 676.017

СВЯЗЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ (ПО КЛАРКУ) НЕРАЗМОЛОТОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЕФОРМАТИВНОСТИ И ПРОЧНОСТИ

В. И. КОМАРОВ, Я. В. КАЗАКОВ

Архангельский лесотехнический институт

Важной задачей для прогнозирования физико-механических свойств целлюлозных материалов является установление связи фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности, которые относятся к главным потребительским свойствам целлюлозно-бумажных материалов. В настоящее время при оценке качества технической целлюлозы определяют, как правило, характеристики прочности, однако характеристики деформативности, отражающие поведение материала при нагрузках меньших, чем разрушение, часто бывают более информативными. В монографии [3] указывается, что свойства целлюлозного волокна, названные Кларком фундаментальными, позволяют прогнозировать общепринятые характеристики прочности бумаги. Перед нами стояла задача исследовать влияние фундаментальных свойств целлюлозы на характеристики деформативности и прочности, получаемые при приложении к образцу различных видов механической нагрузки, и сравнить тесноту корреляции фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности.

Для проведения эксперимента в лабораторных условиях получены образцы хвойной сульфатной небеленой целлюлозы со степенью делигнификации 23...58 ед. Каппа. Различная степень делигнификации достигалась за счет изменения расхода активной щелочи на варку от 16 до 25 % и регулирования продолжительности стоянки на конечной температуре 170 °С в пределах от 40 до 95 мин при одинаковом режиме подъема температуры. Для всех образцов определены фундаментальные (по Кларку), деформационные и прочностные характеристики. На первой стадии эксперимента для исключения влияния процесса размола испытывали отливки из неразмолотой целлюлозы. Поверхностная плотность отливок составляла 75 г/м². Данные эксперимента приведены в табл. 1.

Фундаментальные свойства целлюлозы, кроме характеристики адгезии, определяли по методикам, описанным в монографии [3]. Средняя длина волокна l_{cp} изменялась в пределах 1,28...2,38 мм, грубость G волокна (масса единицы длины волокна, характеризующая тонкость и гибкость целлюлозных волокон) — от 21 до 46 дГр. Пухлость V (величина, обратная объемной массе, дающая хорошее представление о способности волокон к уплотнению во влажном состоянии) в данном эксперименте варьировалась от 1,53 до 2,25 см³/г, межволоконные силы связи $F_{св}$ по Иванову [2], характеризующие когезионную способность, составляли от 0,22 до 0,64 МПа. Собственную прочность волокна оценивали по нулевой разрывной длине L_0^* .

Для получения прочностных характеристик у лабораторных образцов определяли сопротивление разрыву P , разрывную длину L , сопро-

* L_0 определена при испытании на приборе ZM-10 с получением зависимости $P - \Delta l$ без применения специальных зажимов.

Таблица 1

Физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы

Показатели свойств	Значения показателей при степени делигнификации, ед. Каппа											Среднее значение по казателям	Среднее квадратичное отклонение	Коэффициент вариации, %				
	22,9	25,3	27,4	28,0	34,2	38,8	39,1	42,3	44,2	46,0	48,0				51,7	51,8	53,5	58,0
Фундаментальные:																		
$l_{ср}$, мм	1,86	2,08	2,07	2,06	1,30	1,40	1,22	1,38	1,28	1,36	1,47	2,38	2,36	2,32	1,96	0,43	24,7	
$F_{св}$, МПа	0,64	0,57	0,61	0,49	0,22	0,25	0,25	0,28	0,25	0,22	0,26	0,52	0,46	0,53	0,59	0,16	39,0	
G , дГр	28,4	25,3	34,2	21,6	38,0	30,7	36,0	31,2	31,3	28,0	38,0	40,0	46,3	30,0	20,3	6,8	21,6	
V , см ³ /г	1,56	1,53	1,54	1,54	2,10	2,17	2,25	1,97	2,03	2,22	1,97	1,56	1,67	1,61	1,73	0,28	15,2	
L_0 , м	3000	3320	3400	3270	1220	1120	1150	1110	1240	1060	1260	3260	3240	3170	2640	1046	47,0	
Прочностные:																		
P , Н	76,9	88,8	86,1	64,0	46,3	42,2	40,7	54,5	62,9	42,2	51,2	60,6	82,5	96,3	73,3	20,1	29,6	
L , м	6350	7200	7100	7000	3650	3300	3200	4300	4900	3300	4050	7550	6700	7550	5900	1700	31,0	
σ_p , МПа	41,9	47,6	48,2	45,2	18,0	16,1	15,7	22,3	26,3	13,2	21,9	48,8	42,1	48,7	36,4	14,0	42,7	
A_p , мДж	68,8	104,3	80,7	81,6	40,5	32,8	32,3	46,2	57,2	21,9	41,5	97,5	70,1	110,4	80,5	28,0	43,0	
L , кПа	296	336	419	388	186	153	156	233	277	141	236	377	341	366	238	93	34,0	
R , мН	157	167	176	165	165	142	139	141	138	149	181	150	184	181	124	17	11,0	
Деформационные:																		
E_1 , МПа	4550	4640	4850	5500	2180	2190	2540	2490	2950	2240	3310	5000	5080	4360	4150	1205	32,0	
E_2 , МПа	1110	1360	1810	1070	390	670	810	820	810	664	520	1226	1410	1260	790	951	42,0	
ϵ_p , %	1,42	1,84	1,54	1,52	1,40	1,30	1,20	1,40	1,50	1,00	1,90	1,71	1,38	1,90	1,66	0,24	16,2	
EI , мН·см ²	108	114	132	142	109	95	96	111	104	95	109	124	144	148	124	18	15,0	
$E_{изг}$, МПа	4430	4445	5500	5290	1910	1565	1560	2200	2250	1320	2280	4720	4810	4560	3900	1528	45,0	
G_0 , МПа	745	777	792	775	471	477	417	552	519	426	518	734	519	697	653	145	23,0	

тивление продавливанию Π и раздиранию R по стандартным методикам, разрушающее напряжение σ_p , работу разрушения A_p — по методикам, описанным в работе [6]. Характеристики деформативности получены при приложении растягивающей (модули упругости E_1 и E_2 , деформация разрушения ϵ_p), изгибающей (жесткость при изгибе EI , модуль упругости при изгибе $E_{изг}$) и сдвиговой (динамический модуль сдвига G_0) нагрузок по методикам [1, 4, 6].

Для выяснения степени варьирования значений величин проведена статистическая обработка результатов эксперимента. Значение коэффициента вариации v у фундаментальных характеристик изменяется от 15 (пухлость) до 47 % (нулевая разрывная длина). Отсюда следует, что, во-первых, задача получения образцов с различными значениями характеристик фундаментальных свойств успешно реализована, во-вторых, изменение степени делигнификации неравнозначно влияет на изменение фундаментальных свойств. Это подтверждает вывод Кларка [3] о том, что знание величины степени делигнификации, являющейся количественной характеристикой химического состава технической целлюлозы, не характеризует всеобъемлюще состояние поверхности волокна, которое во многом определяет бумагообразующие, а следовательно, и механические свойства целлюлозы.

Вариация характеристик прочности составляет в данном эксперименте от 11 (сопротивление раздиранию) до 43 % (разрушающее напряжение и работа разрушения), а характеристик деформативности — от 15 (жесткость при изгибе) до 45 % (модуль упругости при изгибе). Разные величины варьирования исследуемых характеристик объясняются избирательным влиянием на них фундаментальных свойств целлюлозы, что хорошо иллюстрируют данные табл. 2, в которой представлены коэффициенты парной корреляции r .

В условиях данного эксперимента при сильном варьировании фундаментальных характеристик отмечены высокие значения коэффициентов парной корреляции для большинства исследуемых характеристик, за исключением грубости. На характеристики прочности, полученные при приложении растягивающей нагрузки (P , L и σ_p), сильное влияние оказывают средняя длина волокна, адгезия, собственная прочность волокна и пухлость ($r > 0,93$), а на сопротивление продавливанию — пухлость ($r = -0,92$). Показатель сопротивления раздиранию в большей степени зависит от грубости и собственной прочности волокна.

Таблица 2

Корреляция фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности

Характеристика	Фундаментальные свойства				
	l_{cp}	$F_{св}$	v	Γ	L_0
P	0,933	0,878	-0,959	-0,010	0,953
L	0,938	0,888	-0,970	-0,005	0,963
σ_p	0,932	0,913	-0,979	-0,012	0,975
A_p	0,881	0,844	-0,906	-0,119	0,894
Π	0,845	0,769	-0,918	0,112	0,887
R	0,363	0,180	-0,378	0,455	0,377
E_1	0,917	0,861	-0,943	0,047	0,958
E_2	0,823	0,765	-0,826	0,168	0,856
ϵ_p	0,700	0,690	-0,751	-0,205	0,702
EI	0,847	0,640	-0,770	0,095	0,794
$E_{изг}$	0,921	0,912	-0,973	-0,002	0,980
G_0	0,754	0,758	-0,877	0,077	0,788

Корреляция фундаментальных характеристик с деформационными в целом выражена меньше, чем с прочностными, хотя коэффициенты корреляции имеют достаточно высокие значения. Отметим тесную корреляцию средней длины волокна, адгезии, собственной прочности и пухлости с модулями упругости при растяжении и изгибе.

Одновременное влияние многих фундаментальных характеристик на деформативность и прочность требует разработки интегрального показателя. Очевидно, таким показателем может быть критическая длина волокна, применяющаяся для оценки свойств композитных материалов и учитывающая зависимость свойств материала от геометрических размеров, прочности и адгезии отдельных волокон в совокупности [5]. По вопросу тесноты корреляции характеристик деформативности и прочности существуют различные мнения. В нашем эксперименте у образцов целлюлозы, не подвергавшейся размолу, коэффициенты парной корреляции данных характеристик достаточно высоки (табл. 3).

Таблица 3

**Корреляция прочностных свойств целлюлозы
с характеристиками деформативности**

Характеристика	Прочностные свойства					
	P	L	σ_p	A_p	Π	R
E_1	0,925	0,940	0,946	0,842	0,911	0,425
E_2	0,859	0,861	0,867	0,761	0,878	0,425
ϵ_p	0,825	0,806	0,799	0,935	0,710	0,015
EI	0,823	0,817	0,801	0,760	0,822	0,410
$E_{изг}$	0,951	0,963	0,975	0,872	0,939	0,411
G_0	0,785	0,801	0,818	0,723	0,818	0,589

Тесная связь исследуемых характеристик позволяет говорить о возможности прогнозирования величин не только прочностных, но и деформационных характеристик целлюлозного материала с использованием его фундаментальных свойств. Для проверки этой гипотезы по данным эксперимента проведен регрессионный анализ. Аппроксимация экспериментальных данных уравнениями вида

$$Y = b_0 + b_1 l_{cp} + b_2 F_{cb} + b_3 V + b_4 \Gamma + b_5 L_0; \quad (1)$$

$$Y = b_0 l_{cp}^{b_1} F_{cb}^{b_2} V^{b_3} \Gamma^{b_4} L_0^{b_5} \quad (2)$$

позволяет определить коэффициенты уравнений регрессии.

В монографии [3] приведено уравнение связи для вычисления некоторых прочностных свойств целлюлозы через ее фундаментальные характеристики и отмечено, что для различных типов целлюлозы значения коэффициентов могут существенно отличаться. Коэффициенты уравнений регрессии для сульфатной хвойной небеленой целлюлозы, не подвергавшейся размолу, представлены в табл. 4. Коэффициенты уравнения (2) позволяют оценить вклад каждой из фундаментальных характеристик в показатели деформативности и прочности. При таком подходе можно говорить о значительном влиянии собственной прочности волокна и пухлости на первоначальный модуль упругости, а также средней длины волокна и пухлости на длительный модуль упругости при растяжении. Длина волокна, адгезия и пухлость существенно влияют на величину показателя жесткости при изгибе. Прочность волокна и пухлость важны для модуля сдвига. Высокие значения коэффициента множественной корреляции (у характеристик прочности $r_m = 0,70 \dots 0,95$, деформативности $r_m = 0,55 \dots 0,85$) и низкая средняя относительная