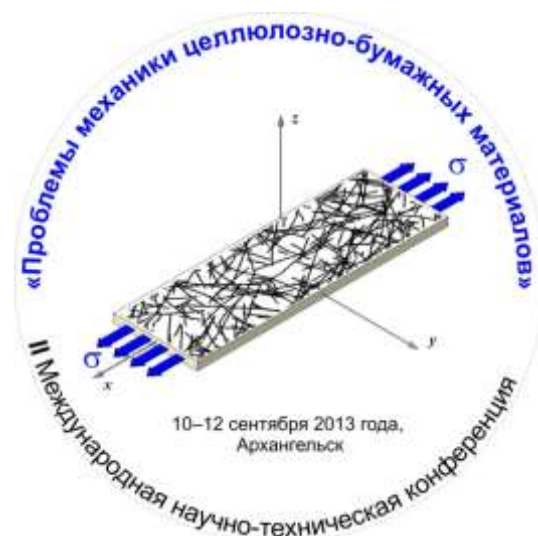




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



## МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

10–12 сентября 2013 г.

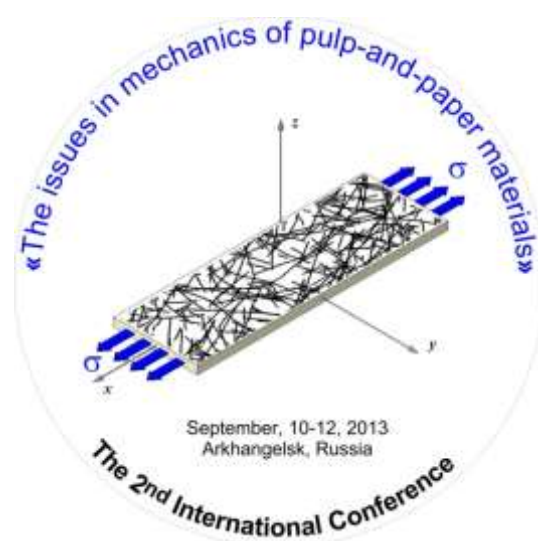
Архангельск  
2013





Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

# THE ISSUES IN MECHANICS OF PULP-AND-PAPER MATERIALS



## PROCEEDINGS 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE IN MEMORY OF PROFESSOR VALERY KOMAROV

September 10–12, 2013

Arkhangelsk  
Russia

УДК 676.017  
ББК 35.77  
П 78

Отв. за выпуск:

Я.В. Казаков, канд. техн. наук, доц.

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований (проект № 13-08-06108\13)*

Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы  
II Междунар. науч.-техн. конф / – Архангельск; Северный (Арктический)  
федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2013. – 236 с.

П 78

ISBN 978-5-261-00636-7

Представлены материалы докладов по фундаментальным и прикладным исследованиям в области механики целлюлозно-бумажных материалов по следующим направлениям: физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов; новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона; перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья; применение технологий биорефайнинга и «зеленой химии» в переработке растительного сырья; нанотехнологии в разработке новых бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон и полимеров.

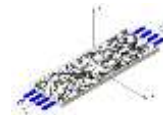
УДК 676.017  
ББК 35.77

© Северный (Арктический)  
федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, 2013



### Организационный комитет

Аким Э.Л. <i>председатель</i>	член Консультативного Комитета ФАО ООН по бумаге и древесным продуктам, д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Боголицын К.Г. <i>сопредседатель</i>	проректор по научной работе, д-р хим. наук, профессор, САФУ, Россия
Казаков Я. В. <i>сопредседатель</i>	зав. кафедрой технологии ЦБП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Дьякова Е.В. <i>секретарь</i>	канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Белоглазов В.И.	Глава администрации МО г. Новодвинск, канд. техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Гурьев А.В.	начальник научно-исследовательского управления, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Дацыкова Г.А.	начальник организационного управления, САФУ, Россия
Дубовый В.К.	д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Дулькин Д.А.	ген. директор УК «Объединенные бумажные фабрики», д-р техн. наук, профессор, Россия
Ельцова О.А.	заместитель первого проректора по стратегическому развитию – начальник управления информационной политики, САФУ, Россия
Комарова Г.В.	директор Института теоретической и прикладной химии, канд. хим. наук, доцент, САФУ, Россия
Севастьянова Ю.В.	канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Смолин А.С.	д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Сысоева Н.В.	канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Цибульски У.О.	директор по экспорту компании «Vim Finland OY», канд. техн. наук, Финляндия



## ПРОГРАММА МЕРОПРИЯТИЙ КОНФЕРЕНЦИИ

### Понедельник, 9 сентября

Заезд участников. Размещение в гостиницах

### Вторник, 10 сентября

- 9:00–10:00 Регистрация участников  
10:00–10:30 Открытие конференции (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
10:30–12:00 Пленарное заседание (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
12:30–13:30 Обед  
13:30–15:30 Пленарное заседание (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
15:30–16:00 Кофе-брейк  
16:30–18:00 Автобусная экскурсия по городу  
18:30 Прием в честь участников конференции

### Среда, 11 сентября

- 9:00–16:00 Школа молодых ученых (*аудитория имени проф. В.И. Комарова*)  
9:00–16:00 Стендовая сессия (*аудитория имени проф. В.И. Комарова*)  
9:00–13:00 Сессия «Физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов» (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
Сессия «Новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона» (*Ломоносовская аудитория*)  
10:40–11:00 Кофе-брейк  
Сессия «Применение технологий биорефайнинга и «зеленой химии» в переработке растительного сырья» (*Ломоносовская аудитория*)  
13:00–14:00 Обед  
14:00–16:00 Сессия «Нанотехнологии в разработке новых бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон и полимеров» (*зал заседаний Ученого совета*)  
Сессия «Перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья» (*Ломоносовская аудитория*)  
16:00–16:30 Подведение итогов. Закрытие конференции  
16:30–17:00 Кофе-брейк  
17:00–18:00 Посещение ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» и ЦКП НО «Арктика»

### Четверг, 12 сентября

- 7:30–22:30 Выездная сессия и культурная программа в туристическом комплексе «Голубино», Пинежский район, Архангельская область

### Пятница, 13 сентября

- 9:00–18:00 Отъезд участников



## СОДЕРЖАНИЕ

В.И. Комаров – основатель научной школы «Механика целлюлозно-бумажных материалов»	14
<i>Я.В. Казаков.</i> Решение проблем механики волокнистых целлюлозно-бумажных материалов на основе концепции комплексной оценки качества	17
<i>А.С. Смолин, Р.О. Шабиев, Н.П. Мидуков, С.Ю. Кожевников.</i> Рациональные пути повышения прочности материалов на основе вторичного волокна	23
<i>Д.А. Дулькин, А.В. Синчук, Л.А. Южанинова, В.А. Спиридонов.</i> Долгосрочная концепция повышения качества тарного картона для высокоскоростных гофроагрегатов	27
<i>Roland Berger.</i> Wet end control strategies with focus on paper strength	32
<i>А.М. Идиатуллин, Н.А. Тараканова, И.С. Идиатуллина, И.В. Любавина.</i> О бумагообразующих свойствах разных видов вторичного волокна	33
<i>А.В. Канарский, А.Ш. Закирова, З.А. Канарская.</i> Биodeградируемые упаковочные материалы на основе крахмала	44
<i>С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский.</i> Повышение механики бумаги химическими средствами на основе электроповерхностных свойств волокнистой массы	50
<i>Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков.</i> Расчет параметров феноменологической модели деформирования целлюлозного материала по результатам измерений на автоматическом анализаторе волокна	55
<i>Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин.</i> Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации	56
<i>А.И. Дернов, Е.В. Дьякова, А.В. Гурьев, Н.В. Красикова.</i> Комплексная оценка прочности и когезионной способности волокон как элементов структуры целлюлозных материалов	64
<i>А.П. Трейманис, Е.В. Новожилов.</i> Влияние адсорбированных гемицеллюлоз на бумагообразующие свойства целлюлозных волокон	65



<i>В.В. Абрамова, А.В. Гурьев, А.И. Попов, А.В. Рудалёв, А.А. Тюпин.</i> Теоретические основы и практическая реализация объемного моделирования равномерности макроструктуры бумаги	71
<i>Г.Е. Иванов, Е.В. Куркова, К.С. Архипов.</i> Оценка впитывающих свойств бумаги по ЕМТЕС HVL C 02	76
<i>В.П. Сиваков, С.Н. Вихарев, А.В. Вураско, А.Д. Мешков.</i> Исследование технологических характеристик полотна бумаги и вибрации оборудования для обеспечения качества продукции	81
<i>А. Вишталъ, Э. Ретулайнен.</i> Способность к формованию бумагоподобных материалов: влияние удлинения при разрыве и других механических свойств бумаги	87
<i>А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Л.Р. Мусина.</i> Модификация бумаги с целью повышения эксплуатационных свойств	93
<i>М.Л. Демидов, А.В. Гурьев.</i> Варка полуцеллюлозы из осиновой древесины с зеленым щелоком – перспективный способ производства полуфабриката для тарного картона	94
<i>Э. Ретулайнен, К. Салминен.</i> Факторы, влияющие на обрываемость мокрого бумажного полотна на бумагоделательной машине	99
<i>Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Е.А. Варакин.</i> Изучение ферментативной обработки небеленой сульфатной хвойной целлюлозы	106
<i>Lidia Testova, Annariikka Roselli, Luciana Costabel, Mikko Leppikallio, Herbert Sixta.</i> Оценка свойств целлюлоз, полученных методом натронно-антрахиноновой варки с кислотным предгидролизом и щелочной экстракцией	112
<i>А.В. Дю, Н.В. Сысоева, А.И. Безлаковский.</i> Влияние длины базальтовых волокон на качество формования бумагоподобных композитов	118
<i>Е.В. Багрецова, Н.В. Сысоева, В.К. Дубовый.</i> Сравнительная характеристика свойств фильтровальных бумаг с разными связующими	124
<i>М.А. Мишненкова, В.К. Дубовый, А.И. Безлаковский.</i> Влияние диаметра стеклянных волокон на свойства фильтровальных материалов на основе минеральных волокон	128
<i>Н.О. Русанова, Н.В. Сысоева, О.С. Бровко, В.К. Дубовый.</i> Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с полимерным слоем	132





<i>Н.В. Сысоева, В.В. Коваленко.</i> Влияние критической длины стеклянных волокон на качество бумагоподобных материалов фильтровального назначения	138
<i>Е.В. Новожилов, Е.В. Смирнов, И.В. Тышкунова.</i> Определение содержания крахмала в волокнах макулатурной массы и оборотной воде	139
<i>А.В. Синчук, О.И. Блинушова, Е.А. Овсянникова, Д.Н. Жирнов.</i> Влияние неконтролируемых микробиологических процессов в контуре короткой циркуляции БДМ на стабильность её работы	145
<i>Е.В. Новожилов, И.С. Крупенин.</i> Использование ферментов для устранения липких отложений при переработке бумажной массы из макулатуры	146
<i>Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная, Ф.Н. Капуцкий, Д.И. Шиман, Я.В. Бурсевич.</i> Применение сополимеров стирола для упрочнения бумаги	151
<i>Т.В. Воробьева, Я.В. Казаков.</i> Развитие усадочных деформаций при сушке бумаги и картона	156
<i>О.Е. Романов, Т.А. Королёва, Л.А. Миловидова, Я.В. Казаков.</i> Влияние схем отбелики на изменение стабильности и белизны сульфатной товарной целлюлозы	163
<i>А.В. Синчук, О.И. Блинушова, Е.А. Овсянникова, Д.Н. Жирнов.</i> Значимость механической стабилизации процессов при изготовлении тарного картона из макулатуры	169
<i>О.С. Бровко, Я.В. Казаков, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, Д.А. Тормосина, К.Г. Боголицын.</i> Влияние молекулярных масс лигносульфоната и хитозана на прочностные свойства полимерных пленок на их основе	176
<i>Г.А. Пазухина, В.А. Удальцов.</i> Характеристика волокон и физико-механических свойств целлюлозы из древесины берёзы, выделенной с использованием системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода	182
<i>Р.З. Пен, Я.В. Казаков, Н.В. Каретникова, И.А. Вишневкова.</i> Анализ корреляций свойств пероксидной и сульфатной целлюлозы из еловой древесины и пшеничной соломы	187
<i>О.Б. Стебунов, А.В. Кокшаров.</i> Содержание АОХ в образцах бумаги произведенных из целлюлозы, отбеленной по технологии ECF	192



<i>О.С. Беляев, Я.В. Казаков.</i> Оценка локальной неоднородности макроструктуры и прочности крафт-лайнера	194
<i>Я.В. Казаков, В.И. Концевая.</i> Механика анизотропных лабораторных образцов целлюлозно-бумажных материалов	201
<i>И.М. Невзорова, Ю.В. Севастьянова, О.С. Кораблева.</i> Влияние процесса размола на электро-кинетические характеристики бумажной массы из различных сортов макулатуры марки МС-5б	208
<i>И.В. Лебедев, Я.В. Казаков.</i> Численное моделирование поведения волокон при формовании бумажного полотна	215
<i>Л.А. Дунаева, Е.В. Дьякова, Т.А. Гатилина.</i> Влияние увлажнения структуры гофроматериалов на их физико-механические свойства	222
<i>М.Н. Дмитриева, Е.В. Дьякова.</i> Моделирование и анализ композиций флютинга с использованием принципа аддитивности	228



## CONTENTS

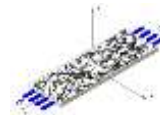
Professor Valery Komarov – founder of the scientific school "Mechanics of pulp and paper materials"	14
<i>Y. Kazakov</i> . Addressing the mechanics of fiber pulp and paper materials based on the concept of integrated quality evaluation	17
<i>A.S. Smolin, R.O. Shabiev, N.P. Midukov, S.Yu. Kozhevnikov</i> . Rational means of increasing the strength for case materials made of secondary fibers	23
<i>D. Dulkan, A. Sinchuk, L. Juzhaninova, V. Spiridonov</i> . The long-term concept of quality improvement of the tare cardboard for high-speed corrugators	27
<i>Roland Berger</i> . Wet end control strategies with focus on paper strength	32
<i>A.M. Idiatullin, N.A. Tarakanova, I.S. Idiatullina, I.V. Ljubavina</i> . About the paper forming properties of different kinds of secondary fibers	33
<i>A.V. Kanarski, A.S. Zakirova, Z.A. Kanarskaya</i> . Biodegradable packaging starch-based materials	44
<i>S.Yu. Kozhevnikov, I.N. Koverninsky</i> . Improving mechanical means of paper chemicals based on electrosurface characteristics of the pulp	50
<i>T. Manakhova, Y. Kazakov</i> . Calculation of phenomenological model parameters of cellulosic material deformation from the measurements on automatic fiber analyzer	55
<i>Y. Kazakov, D. Chukhchin</i> . Study of the structures formation of cellulose fibrous materials using cryofixation and lyophilization	56
<i>A.I. Dernov, E.V. Dyakova, A.V. Guriev, N.V. Krasikova</i> . Comprehensive evaluation of fiber strength and cohesiveness as an element structure of cellulose materials	64
<i>A.P. Treimanis, E.V. Novozhilov</i> . Effect of adsorbed hemicelluloses on papermaking properties of cellulose pulp fibers	65
<i>V. Abramova, A. Guriev, A. Popov, A. Rudalyov, A. Tyupin</i> . The theoretical basis and practical implementation of volume modeling of paper macrostructure uniformity	71
<i>G.E. Ivanov, E.V. Kurkova, K.S. Arkhipov</i> . Assessment absorbing properties of paper on EMTEC HVL C 02	76



<i>V.P. Sivakov, S.N. Vikharev, A.V. Vurasko, A.D. Meskhov.</i> Investigation of technological characteristics of the canvas paper and vibration equipment to ensure product quality	81
<i>Alexey Vishtal, Elias Retulainen.</i> The formability of paper-based materials: the role of extensibility and other mechanical properties of paper	87
<i>A.A. Perepelkina, M.F. Galikhanov, L.R. Musina.</i> Modification of the paper to improve performance properties	93
<i>M.L. Demidov, A.V. Guriev.</i> Promising method of semi-finished product production for container board – semi-chemical pulp cooking from aspen wood with green liquor	94
<i>Elias Retulainen, Kristian Salminen.</i> Runnability of wet webs in paper machine	99
<i>E.V. Novozhilov, K.Y. Terentyev, E.A. Varakin.</i> The study of unbleached kraft softwood pulp enzymatic treatment	106
<i>Lidia Testova, Annariikka Roselli, Luciana Costabel, Mikko Lepikallio, Herbert Sixta.</i> Evaluation of soda-anthraquinone birch pulps produced with acid prehydrolysis and alkaline pre-extraction	112
<i>A.V. Dyu, N.V. Sysoeva, A.I. Bezlakovskiy.</i> Effect of a basalt fiber length on the formation character of similar to paper composite	118
<i>E.V. Bagrecova, N.V. Sysoeva, V.K. Dybovy.</i> The comparative characteristics of the properties of filter paper with different binders	124
<i>M.A. Mishnenkova, V.K. Dybovy, A.I. Bezlakovskiy.</i> Effect of a glass fiber diameter on the properties of filter materials based on mineral fiber	128
<i>N.O. Rusanova, N.V. Sysoeva, O.S. Brovko, V.K. Dybovy.</i> Filter materials based on mineral fibers with a polymer layer	132
<i>N.V. Sysoeva, V.V. Kovalenko.</i> The effect of the glass fiber critical length on quality of the paper-like filter materials	138
<i>E.V. Novozhilov, E.V. Smirnov, I.V. Tyshkunova.</i> Determination of starch from fractions of repulped stock and circulating water	139
<i>A. Sinchuk, O. Blinushova, E. Ovsyannikova, D. Zhirnov.</i> Influence of uncontrollable microbiological processes in the contour of short circulation on stability of its work	145
<i>E.V. Novozhilov, I.S. Krupenin.</i> Enzymatic stickies control in recycle paper production process	146



<i>N.V. Zholnerovich, N.V. Chiornaja, F.N. Kaputsky, D.I. Shiman, J.V. Bursevich.</i> Application styrene copolymers for strengthening paper	151
<i>T. Vorobyeva, Y. Kazakov.</i> Development of drying shrinkage deformation of paper and paperboard	156
<i>O. Romanov, T. Koroleva, L. Milovidova, Y. Kazakov.</i> Influence of bleaching schemes on stability change and whiteness of bleached kraft cellulose	163
<i>A. Sinchuk, O. Blinushova, E. Ovsyannikova, D. Zhirnov.</i> The importance of mechanical stabilization of processes at manufacturing of the tare cardboard from paper for recycling	169
<i>O. Brovko, Y. Kazakov, T. Boitsova, I. Palamarchuk, D. Tormosina, K. Bogolitsyn.</i> Effect of molecular weight of lignosulfonate and chitosan on the strength properties of polymer films based on them	176
<i>G.A. Pazukhina, V.A. Udaltsov.</i> Characteristics of fibers and physical and mechanical properties of birch pulp delignified by using potassium hydroxide – hydrazine – isobutyl alcohol – water system	182
<i>R. Pen, Y. Kazakov, N. Karetnikova, I. Vshivkova.</i> Correlation of properties of peroxide and sulfate pulp of fir wood and wheat straw	187
<i>O. Stebunov, A. Koksharov.</i> AOX content of pulp and paper	192
<i>O. Belyaev, Y. Kazakov.</i> Estimation of local macrostructure and strength nonuniformity of kraft liner	194
<i>Y. Kazakov, V. Koncevaya.</i> Mechanics of anisotropic laboratory hand-made samples of pulp-and-paper materials	201
<i>I.M. Nevzorova, Y.V. Sevastyanova, O.S. Korableva.</i> The analysis of influence of refining process duration on electro-kinetic properties of paper stock of different types of wastepaper MS-5B type	208
<i>I. Lebedev, Y. Kazakov.</i> Numeric simulation of fibers behaviour during paper web forming	215
<i>L.A. Dunaeva, E.V. Dyakova, T.A. Gatilina.</i> Influence of moisture in the structure on the physic-mechanical properties of container board	222
<i>M.N. Dmitrieva, E.V. Dyakova.</i> Modeling and analysis of fluting composites by using the principle of additivity	228



**В.И. КОМАРОВ – ОСНОВАТЕЛЬ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ  
«МЕХАНИКА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**PROFESSOR VALERY KOMAROV – FOUNDER OF THE SCIENTIFIC  
SCHOOL "MECHANICS OF PULP AND PAPER MATERIALS"**



Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ (1988-2011), заслуженный деятель науки РФ, почетный работник высшего образования РФ, почетный работник лесной промышленности РФ, действительный член Академии проблем качества РФ, член-корреспондент Российской академии естественных наук, член международного научного общества EUROMECH.

Валерий Иванович родился в 1946 году в Воронежской области, в 1969 году с отличием окончил Ленинградскую лесотехническую академию, в 1972 успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук. Трудовую деятельность начал в 1972 году ассистентом кафедры технологии и оборудования целлюлозно-бумажного производства Архангельского лесотехнического института, затем работал старшим преподавателем, доцентом, а с 1988 года до конца жизни возглавлял кафедру технологии целлюлозно-бумажного производства в АЛТИ – АГТУ – САФУ. В 1994 году В.И. Комарову присуждено звание профессора, а в 1999 – ученая степень доктора технических наук.

Профессор В.И. Комаров создал широко известную научную школу и успешно развивал новое научное направление – механика волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. В рамках данного направления выполнены фундаментальные и прикладные исследования, позволившие разработать: теорию деформирования и разрушения волокнистых целлюлозно-бумажных материалов; новые методики и методологию оценки качества данных материалов; математические модели для прогнозирования характеристик деформативности; алгоритм и программное обеспечение для обработки сложных для математического описания закономерностей; техно-



логии производства технической целлюлозы, бумаги и картона с повышенными характеристиками деформативности.

Согласно решения Президиума Российской академии естествознания (РАЕ) от 12.08.2011 г. профессору В.И. Комарову присвоено почетное звание Основатель научной школы: Механика целлюлозно-бумажных материалов (сертификат №0744).

Докторская диссертация профессора В.И. Комарова отмечена Высшей аттестационной комиссией РФ как вносящая существенный вклад в науку и технологию химической переработки древесины. Валерий Иванович Комаров – автор свыше 500 научных трудов, в том числе учебников, монографий и учебных пособий.

Он являлся членом экспертного совета ВАК, заместителем председателя диссертационного совета Д.212.008.02 Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова и членом диссертационного совета Д.212.220.01 Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии, членом редколлегии журналов «Известия высших учебных заведений Лесной журнал», «Химия растительного сырья» и «Целлюлоза. Бумага. Картон».

Научно-исследовательская работа профессора В.И. Комарова была тесно связана с подготовкой высококвалифицированных кадров. Под его руководством защищены 23 кандидатских диссертации. Валерий Иванович был прекрасным педагогом, пользовался заслуженным уважением среди студентов и выпускников института теоретической и прикладной химии. Кафедра, которую он возглавлял более четверти века, занимает одно из первых мест в России среди кафедр, ведущих подготовку специалистов для целлюлозно-бумажного производства.

Заслуги профессора В.И. Комарова в области развития науки и высшей школы отмечены престижными почетными званиями, орденом Дружбы, почетной серебряной медалью В.И. Вернадского (РАЕН), орденом «Кулибина И.П.», почетными грамотами Министерства науки и образования РФ, администрации Архангельской области, мэрии г. Архангельска, Архангельского областного собрания депутатов, премией им. М.В. Ломоносова.

Коллеги и друзья Валерия Ивановича высоко ценили его профессионализм, огромное трудолюбие, требовательность в работе, истинную порядочность и интеллигентность.



Аудитория 1406, где в течение многих лет В.И. Комаров читал лекции, сегодня носит его имя.

В 2011 году в САФУ была проведена I Международная конференция «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», в решении которой было предложено посвятить данную конференцию В.И. Комарову.

II Международная конференция, «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», которая проходит в Северном (Арктическом) федеральном университете имени М.В. Ломоносова с 10 по 12 сентября 2013 г., посвящается памяти профессора В.И. Комарова.





## РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА

**Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Выполнен обзор основных вопросов в области изучения деформационных и прочностных характеристик волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Отмечены основные тенденции развития научных направлений по изучению механизмов формирования структуры, деформирования и разрушения бумаги и картона. Определены базовые направления совершенствования технологии для получения материалов с повышенными характеристиками деформативности.*

## ADDRESSING THE MECHANICS OF FIBER PULP AND PAPER MATERIALS BASED ON THE CONCEPT OF INTEGRATED QUALITY EVALUATION

**Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The review of the basic questions in the field of studying deformation and strength characteristics of fibrous pulp-and-paper materials is executed. The basic tendencies of development of scientific directions on studying of mechanisms of structure formation, deformation and paper and cardboard destruction are noted. Priorities of using of the integrated quality evaluation for the technology modernization in the production of materials with improved deformability characteristics are defined.*

Поведение бумаги и картона при переработке и применении определяется уровнем их физико-механических свойств, которые обусловлены структурой целлюлозно-бумажных материалов, а последняя в свою очередь, определяется сложным и многофакторным технологическим режимом изготовления. Получение бумаги и картона необходимого качества при высоких скоростях оборудования и минимальных затратах требует знаний о деформационных свойствах бумаги и умения управлять ими [4].

При проведении исследовательских работ в области механических свойств волокнистых целлюлозно-бумажных материалов следует принимать во внимание тот факт, что данные листовые материалы на основе преимущественно растительных волокон, обладая только им присущими свойствами, проявляют в тоже время признаки полимеров и композитов. Соответственно, адаптация методов и теорий, разработанных для полимеров и композитов, к исследованию свойств бумаги и картона, позволяет



получить новые данные об их структуре, свойствах и особенностях механического поведения в различных условиях.

Достижение заданного уровня деформационных, прочностных и жесткостных свойств целлюлозы, бумаги и картона являются важной технологической и материаловедческой проблемой, до сих пор не имеющей универсального и надежного решения. Это обуславливается: сложностью задач, стоящих на стыке многих наук; многостадийностью и многофакторностью, характерными для производства целлюлозно-бумажных материалов. Все это определяет высокие вариационность и неоднородность их структуры [3,4].

Инженерный подход к решению целого ряда задач материаловедения связан с использованием для прогнозирования напряжений и деформаций в образце характеристик упругости (модуль упругости, предел упругости, предел упругой деформации), и, как следствие, достоверной оценки поведения материала при переработке и конечном использовании. Это позволяет использовать теоретические разработки и расчеты для выбора композиции по волокну и технологии изготовления материала.

Представления о механизме явлений, происходящих в структуре целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающих, сжимающих или изгибающих нагрузок, позволяют разработать теоретическую основу для совершенствования как процессов производства целлюлозы, бумаги и картона, так и для создания современных методов контроля новых характеристик материала [3].

Комплексный подход к решению стоящих перед отраслевой наукой проблем в области механики связан с развитием научного направления оценки и прогнозирования свойств деформативности и прочности бумаги и картона по характеристикам волокнистой массы на основе фундаментальных исследований в области структурной механики бумаги и обоснованием наукоёмкой технологии целлюлозы, бумаги и картона с заданными деформационными характеристиками.

Сформулированная и реализованная на практике концепция комплексной оценки качества волокнистой массы и листовых целлюлозно-бумажных материалов, включающая теоретическое, методическое и программное обеспечение методов определения структурных, деформационных и прочностных характеристик при растяжении, сжатии и изгибе, подразумевает решение следующих задач:



- разработка методического обеспечения новых методов определения структурных, деформационных и прочностных характеристик целлюлозно-бумажных материалов при растяжении, сжатии и изгибе, включая аппаратное и программное обеспечение;
- установление количественных зависимостей между основными характеристиками волокна и структурными, деформационными и прочностными характеристиками бумаги и картона;
- количественная оценка влияния технологических факторов на характеристики деформативности и прочности технической целлюлозы, бумаги и картона лабораторного и машинного изготовления;
- установление механизма развития общих и локальных деформаций и напряжений в образцах бумаги и картона при их нагружении и деформировании;
- разработка теоретической концепции формирования деформационных и прочностных свойств волокнистой структуры;
- разработка математических моделей для прогнозирования свойств бумаги и картона с использованием характеристик волокна и макроструктуры.

Для решения поставленных задач разработано методическое обеспечение для определения структурных, деформационных и прочностных характеристик целлюлозно-бумажных материалов при растяжении, сжатии и изгибе, включая аппаратное и программное обеспечение. В федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Роспатент) официально зарегистрировано 11 свидетельств. Методики из разработанного комплекса использованы при подготовке материалов 3 докторских и 22 кандидатских диссертаций, а также апробированы для оценки качества волокнистых целлюлозно-бумажных материалов на крупнейших предприятиях отечественной целлюлозно-бумажной промышленности и научно-исследовательских организациях.

Результаты исследований стали теоретической базой для разработки четырех новых приборов для оценки деформационных и прочностных свойств целлюлозно-бумажных материалов при растяжении и сжатии.

Современное приборное оснащение лабораторных исследований подразумевает и компьютерное обеспечение используемых методик. Для реализации новых методов оценки механических характеристик целлюлозы, бумаги и картона разработано и используется программное обеспечение:



- лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (2001);
- для расчёта характеристик вязкости разрушения целлюлозно-бумажных материалов согласно SCAN-P 77:95 (2001);
- для обработки результатов испытаний на растяжение листовых материалов из минеральных волокон (2005);
- для расчета двухпараметрического критерия разрушения целлюлозно-бумажных материалов (2009);
- для обработки результатов испытаний при изгибе целлюлозно-бумажных материалов (2010);
- для обработки результатов испытаний при сжатии по методу *SCT* (2010);
- для автоматизированного определения фракционного состава бумажной массы по длине волокна в структуре листа (2011);
- для количественной оценки неоднородности структуры бумаги на просвет (2012);
- для анализа и моделирования распределения по длине и ширине целлюлозных волокон в бумажной массе (2012);
- для трехмерного моделирования целлюлозного волокна (2012);
- для расчета необходимой прочности гофроящика при сжатии (2012);
- для прогнозирования деформационных характеристик целлюлозы по результатам анализа волокна (2013);

Фактическим признанием и практическим результатом научных разработок, выполненных специалистами кафедры технологии ЦБП САФУ в области физики и механики целлюлозно-бумажных материалов в соответствии с данной концепцией, стало включение в программу развития Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова (САФУ) на 2011-2015 г.г. мероприятий по коренному переоснащению лабораторной базы современным наукоемким оборудованием.

В рамках реализации программы развития САФУ, в 2012 г. в рамках научного направления «Развитие научных основ современных способов комплексной химической и биохимической переработки растительного сырья», реализуемого Институтом теоретической и прикладной химии, создан и в 2012 г. открыт инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера».



В состав ИТЦ входят ряд специализированных лабораторий [1], оснащенных современным наукоемким оборудованием, которые позволяют в лабораторных условиях реализовать полный технологический цикл производства целлюлозно-бумажных материалов: процессы получения волокнистых полуфабрикатов и процессы моделирования композиций бумаги и картона, в том числе анизотропных образцов [2], и на самом современном уровне провести контроль массоподготовки, включая автоматизированный анализ свойств полуфабрикатов и контроль электрокинетических характеристик бумажной массы, и полный лабораторный анализ физико-механических свойств бумаги и картона, рис.1.

Это позволило лаборатории целлюлозно-бумажного производства САФУ стать лучшей по оснащению в России и сопоставимой по возможностям с лабораториями ведущих зарубежных университетов.



Рис. 1. Инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

Накопленный опыт интеграция с международным научным сообществом позволяют подключиться к решению проблем механики целлюлозно-бумажных материалов, обсуждаемых в мировой науке [5], среди кото-



рых: теоретические основы прочности волокон и межволоконных связей; структура бумаги, волокнистой сетки и волокон; печатные свойства и свойства поверхности в условиях работы высокоскоростного оборудования; расчет, прогнозирование и повышение жесткости, прочности и долговечности гофрокартона и гофроящиков; численное моделирование физико-механических характеристик целлюлозных материалов; моделирование структурообразования в суспензии и на сетке БДМ; компьютерное моделирование структуры бумаги; механика волокнистой сетки; механика разрушения целлюлозных материалов; применение био- и нанотехнологий в бумажной промышленности; и многое другое.

Таким образом, практическая реализация концепции комплексной оценки качества для решения проблем механики волокнистых целлюлозно-бумажных материалов открывает новые возможности для развития представления о механизме явлений, происходящих в структуре целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающих, сжимающих или изгибающих нагрузок. Это позволяет использовать теоретическую основу для совершенствования современных высокопроизводительных технологий производства целлюлозы, бумаги и картона, и для создания современных методов контроля новых характеристик материала.

### Список литературы

1. Дьякова Е.В., Гурьев А.В., Казаков Я.В., Демидов М.Л. Перспективы развития прикладных исследований в ЦБП на базе Федерального университета / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №2. С.37-41.
3. Казаков Я.В., Концевая В.И. Влияние условий формования на структуру лабораторных анизотропных образцов целлюлозно-бумажных материалов / В сб. «Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрокартонной продукции. Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП»: Материалы и доклады 14-й Междун. науч-техн. конфер. 23-24 мая 2013 г. Караваево. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2013. с.144-149.
3. Комаров В.И. Деформативность целлюлозно-бумажных материалов: дис. ... д-р. техн. наук / Комаров Валерий Иванович. С.Пб., 1999. 56 с.
4. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. – Архангельск: Изд-во Арх.гос.техн. ун-та, 2002, 440 с.
5. International Paper Physics Conference, June, 10-14, 2012, Conference Proceedings, Stockholm, Sweden. 134 p.



## РАЦИОНАЛЬНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА

А.С. Смолин<sup>1</sup>, Р.О. Шабиев<sup>1</sup>, Н.П. Мидуков<sup>1</sup>, С.Ю. Кожевников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГТУРП, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Дзержинск, Россия

*Использование вторичного волокна в России, и в мире в целом, опережает по темпам общее развитие целлюлозно-бумажного производства. Основной причиной такого положения является экономическая эффективность использования макулатуры. Кроме того, определенное значение для предпочтения вторичного волокна имеют экономические проблемы, сопровождающие производство свежих волокнистых полуфабрикатов.*

## RATIONAL MEANS OF INCREASING THE STRENGTH FOR CASE MATERIALS MADE OF SECONDARY FIBERS

A.S. Smolin<sup>1</sup>, R.O. Shabiev<sup>1</sup>, N.P. Midukov<sup>1</sup>, S.Yu. Kozhevnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SPb S TUPP, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>"SKIF Special Chemicals" Ltd., Dzerzhinsk, Russia

*The utilization of secondary fibers in Russia and worldwide is ahead of the rate of total production of pulp and paper industry. The main origin of this situation is the economic effectiveness of waste paper utilization. The economic problems accompanying the production of non-secondary pulps play the huge role for the reason of preference of the secondary fibers as well.*

Развитие технологии и оборудования в производстве бумаги и картона на основе вторичных волокон направлено, главным образом, в сторону снижения различия по прочности между макулатурными материалами и бумагой и картоном из свежих волокнистых полуфабрикатов. Разница в прочности полностью не может быть преодолена, поскольку вторичные волокна всегда более деструктивированы, чем свежие, и менее способны к образованию связей из-за проблем с ороговением. Однако существуют либо могут быть разработаны методы снижения упомянутых различий, что, естественно, приводит к улучшению эксплуатационных характеристик и расширению ассортимента материалов на основе вторичных волокон. Среди подобных методов, прежде всего, следует отметить широкое использование химических реагентов из класса связующих для интенсификации межволоконного связеобразования и, как следствие, увеличение показателей прочности. В качестве связующих используется целый ряд хи-



мических реагентов, как правило, полимерного характера. К ним следует отнести соединения следующих видов:

- крахмал и его производные, карбоксиметилцеллюлоза и другие эфиры целлюлозы;
- полиакриламиды различных видов, поливиниловый спирт, поливинилацетаты, полиоксиэтилен, полиакрилаты, полиимины;
- полиамидные смолы с эпихлоргидрином, поливиниламины, полиэлектролитные комплексы.

Представители реагентов этих видов достаточно широко используются в настоящее время в составе различных химических технологий. Они выполняют с большей или меньшей эффективностью функции не только упрочнителей, но и регуляторов формования, обезвоживания, удерживаемости, водостойкости и влагопрочности, поверхностной прочности и других важных параметров процессов и свойств готовых материалов. Их использование возможно в виде добавок в массу и с поверхности, индивидуально и в сочетании с другими реагентами, например, с нейтрализаторами катионной потребности и веществами, влияющими на электрокинетический потенциал [2]. Достаточно перспективными представляются технологии сочетания катионных и анионных полиэлектролитных комплексов и введение химических реагентов на носителях на основе микро- и нановолокон.

Особое значение использование эффективных связующих приобретает в производстве материалов на основе вторичных волокон [1]. Зачастую именно использование химикатов является наиболее доступным и выгодным экономически способом приближения показателей прочности к уровню материалов на основе свежих волокон. Потенциал повышения прочности при добавке эффективных реагентов или их систем в условиях оптимальной технологии можно оценить в 15-20 %.

Другим возможным путем повышения прочности материалов на основе вторичных волокон является дозирование в композицию вторичных волокон свежего волокнистого полуфабриката, заведомо более прочного, чем используемая макулатура. Естественно, от количества дозируемого свежего волокна зависит уровень повышения прочности материала. Особенно эффективна добавка свежего волокна при условии многослойного формования картона, поскольку в этом случае появляется возможность оптимизации композиции по слоям картона [3].





Введение в композицию свежих волокон позволяет снизить отрицательное влияние цикличности использования макулатуры. Это связано с тем, что в каждом цикле переработки материалов, имеющих в составе свежее волокно, всегда будет присутствовать какое-то количество волокон, для которых переработка всегда будет первой. Хорошо известно, что цикличность, т.е. снижение бумагообразующих характеристик вторичных волокон при увеличении количества циклов использования, является одной из основных причин снижения показателей прочности материалов на основе макулатуры. Экономически целесообразное дозирование свежего волокна увеличивает прочность готового материала на 20-25 %.

Самым эффективным, но, к сожалению, наиболее затратным путем является создание специальных технологических потоков по производству бумаги и картона на основе вторичного волокна. При этом очень вероятно, что модернизация основного оборудования, а также использование бывших в употреблении бумаго- и картоноделательных машин и их перепрофилирование никогда не будет столь же эффективным путем, как установка новых профильных специализированных бумаго- и картоноделательных машин и систем массоподготовки.

Для современных цехов и заводов по производству макулатурной массы характерными чертами являются наличие сортирующих гидроразбивателей, систем сортирования с возможно полным удалением неволоконистых включений, фракционирования, оптимальных систем размола с подбором соответствующей гарнитуры и точно регулируемой удельной нагрузкой. Основным целевым назначением массоподготовительных отделов должно являться не только обеспечение требуемой производительности, но и достижения качества волокнистой массы, потенциально возможного для вторичного волокна.

Для картоноделательных машин неперенным условием увеличения прочности материала является многослойное формование. Многослойные материалы при сравнимой композиции всегда прочнее однослойных. При выпуске картона на основе вторичных волокон этот тезис подтвержден неоднократно и многослойное формование дает значительно больший эффект в сравнении с более прочной композицией.

Весьма эффективным для композиций на основе вторичных волокон являются прессовые части с одним или несколькими прессами с широкой зоной прессования. При этом наряду с увеличением прочности благодаря уплотнению волокон во влажной среде появляется возможность достиже-



ния требуемой сухости с сохранением на определенном уровне толщины материала, что крайне важно для обеспечения показателей жесткости картона.

Значительно расширяет возможности повышения качества бумаги и картона на основе вторичного волокна работа современного наносящего устройства – пленочного клеильного пресса. Эффективные клеевые системы не только решают вопросы водостойкости и поверхностной прочности, но и способствуют упрочнению материала в целом благодаря диффузии связующего реагента на достаточную глубину внутрь наружных слоев бумаги и картона и образованию дополнительных межволоконных связей.

Возможный потенциал увеличения показателей прочности и жесткости материалов на основе вторичных волокон благодаря созданию современных технологических потоков может составить 35-40 %.

Таким образом, существуют вполне достижимые рациональные пути значительного повышения физико-механических показателей материалов на основе вторичного волокна и приближения этих показателей к характеристикам подобных материалов на основе свежих волокон.

#### Список литературы:

1. Ванчаков М.В. Технология и оборудование для переработки макулатуры: учебное пособие. Ч. I. / 2-е изд-е, испр. и доп. // СПб.: изд-во СПбГТУРП. 2011. 99 с.
2. Смолин А.С., Шабиев Р.О. Комплексные исследования электрокинетических явлений в гидросуспензиях растительных волокон // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. №6. 2011. С. 124-133.
3. Шрайнер Т. и др. Влияние дозировки свежего волокна на показатели прочности и жесткости трёхслойного тест-лайнера // Целлюлоза. Бумага. Картон. №3. 2013. С. 60-65.



## ДОЛГОСРОЧНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТАРНОГО КАРТОНА ДЛЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ГОФРОАГРЕГАТОВ

Д.А. Дулькин, А.В. Синчук, Л.А. Южанинова, В.А. Спиридонов

ООО «Управляющая компания «Объединенные Бумажные Фабрики», Москва, Россия

*Концепция УК «ОБФ» предусматривает оптимизацию производства тарного картона, тары и упаковочного процесса (партнеров по всей технологической цепочке) с минимальными издержками. Приоритетными представляются научное обоснование номенклатуры и величины показателей; исследование влияния изгиба внешнего слоя на прочность гофрокартона; реализация комплексной программы улучшения качества.*

## THE LONG-TERM CONCEPT OF QUALITY IMPROVEMENT OF THE TARE CARDBOARD FOR HIGH-SPEED CORRUGATORS

D. Dulkin, A. Sinchuk, L. Juzhaninova, V. Spiridonov

Open Company "Managing company" Incorporated Paper-mills ", Moscow, Russia

*Concept MC «IPM» provides optimisation of tare cardboard manufacture, container and packing process (partners in all technological chain) with the minimum costs. Priority are represented a scientific substantiation of the nomenclature and size of indicators; research of influence of a bend of an external layer on durability of a corrugated cardboard; realisation of the complex program of improvement of quality.*

В тарном секторе России наблюдается обновление мощностей производства гофрированного картона и упаковки из неё. Выросла средняя скорость машин, поскольку установлено много гофроагрегатов со скоростью работы более 180 м/мин, и составляющих около 40% всего машинного парка в РФ [1].

Такое обновление оборудования наряду с растущими требованиями заказчиков привели к необходимости пересмотра требований к качеству макулатурного тарного картона (МТК) для производства упаковки на новых гофроагрегатах. Оценка по 10-балльной шкале 12 основных показателей (важных для процесса гофропроизводства) выпускаемого тарного картона приведена на рис. 1.

Анализ представленных данных показывает, что главными проблемами качества тарного картона являются прежде всего их низкая стабильность, а по ряду свойств и уровень (требованиям соответствуют только 3 из 12 приведенных на диаграмме показателей).

Требуются инновационные подходы к решению имеющихся проблем.



Бумажный лист должен отличаться высокими прочностными, печатными и потребительскими свойствами. Его структура во многом обусловлена процессами самоорганизации через амфифильные (гидрофобные и гидрофильные) взаимодействия.



Рис. 1. Оценка качества МТК по основным показателям

Волокна (их от 3-х до более 15 миллионов в 1 г сухой массы), фибриллы и наполнители “само организуются” (“*self assembled*”) вследствие влияния процессов формования, удержания и обезвоживания.

Поперечное сечение листа суперкаландрированной бумаги (рис.2, а), демонстрирует недостаточную однородность его структуры [2].

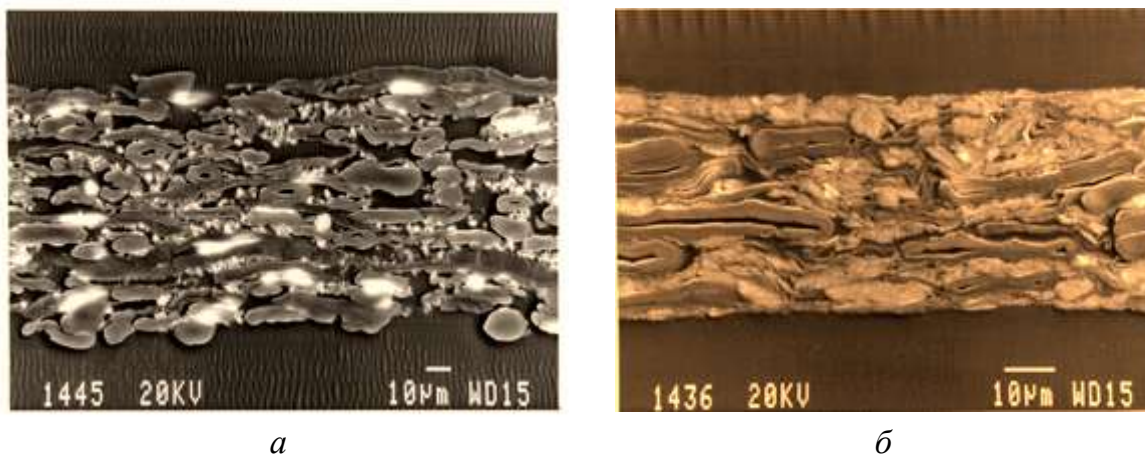


Рис. 2. Поперечные профили бумаги из «само организованных» волокон:  
 а – суперкаландрированной; б – офисной



Можно посчитать 12 слоев волокон при массе  $1 \text{ м}^2$  60-70 г/м<sup>2</sup>. Более упорядочены волокна, фибриллы и наполнители “само организованные” (посредством влияния формования, удержания и обезвоживающих добавок) в поперечном сечении листа офисной бумаги (рис.2, б).

То есть в процессе напуска, формования и обезвоживания бумажного полотна значимой является роль реальной смеси волокон и электрокинетического взаимодействия (адсорбции и десорбции), инициированного (наведенного) взаимным перемещением волокон и других компонентов в жидкой фазе композиции [2]. Полученная структура бумажного (картонного) полотна обуславливает их технологичность при дальнейшей переработке на гофроагрегате с последующим изготовлением тары и её использованием. Актуальными представляются выявление значимых факторов деформативности и прочности, обуславливающих технологичность тарного картона, а также их объективной оценки.

Цель состоит в том, чтобы индивидуальные компоненты массы были подвергнуты флокуляции с помощью наночастиц (*nanoflocculated*) в двумерной структуре.

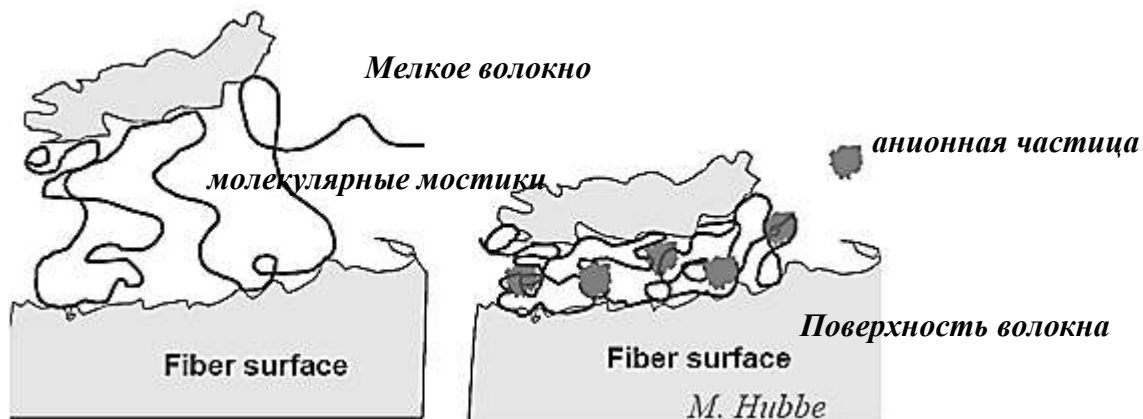


Рис. 3. Механизм действия микрочастиц в присутствии волокон

При этом положительные и отрицательные заряды должны быть уравновешены; то есть отталкивание зарядов следует полностью устранить. Активные химикаты формируют 2-мерную структуру, и обеспечивают самый лучший баланс между формованием и удержанием [3]. Наночастицы «сшивают» цепочки (мостиковые петли) полимеров, делая связи между волокнами и мелочью более жесткими и прочными.

Важнейшее требование флокуляции с помощью наночастиц (*nanoflocculation chemistry*) – гомогенность (однородность) массы. Это фундаментальное требование для максимизирования эффективности хи-



мии (традиционные системы не в состоянии перемешивать химикаты и волокнистую суспензию до однородного (гомогенного) состояния).

Традиционная постоянная часть БДМ должна быть реконструирована с установкой двух перемешивающих ёмкостей с последовательным расположением.

Первая служит для дозирования катионного компонента и всех функциональных добавок, вторая для nano частиц.

Альтернативой может стать технология **Wetend TrumpJet®**.

На рис. 4 показан пример хорошего перемешивания с использованием системы *Wetend TrumpJet®*, в процессе которого в результате электрокинетического взаимодействия происходит эффективная адсорбция частиц наполнителя на поверхности волокон.

Появляется возможность реализации нижеследующего [2,4].

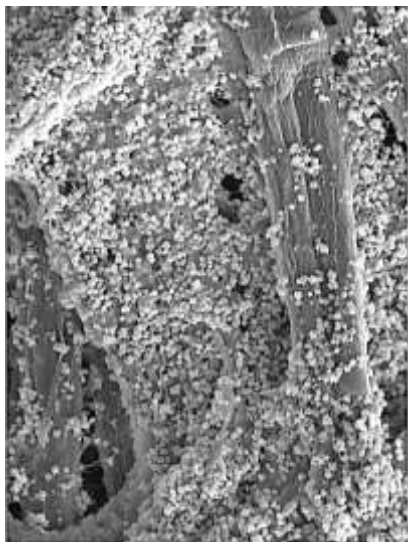


Рис. 4. Пример хорошего перемешивания с использованием системы *Wetend TrumpJet®*

Контроль не ковалентных связей.

В бумажном производстве в дополнение к водородным связям (посредством электронных пар) имеют место другие взаимодействия. Так сильные межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса увеличивается по экспоненте, обратно пропорционально 6-ой степени расстояния между молекулами. Создание условий использования сил Ван-дер-Ваальса может позволить значительно увеличить содержание наполнителя в бумаге без ухудшения её прочности.

Не ковалентные силы можно увеличить, предпринимая следующие ключевые меры в короткой циркуляции БДМ (*wet end*):

- устранение отталкивающего электростатического заряда на поверхностях волокон, и использованием химикатов, наиболее подходящих для этой цели;
- обеспечение эффективного перемешивания химикатов;
- уменьшение поверхностного натяжения с  $72 \text{ дин/см}^2$  до  $30 \text{ дин/см}^2$ ;
- установление баланса катионных и анионных полимеров, достигая значения дзета потенциала близкого нулевой отметки.



Контроль поверхностного натяжения обеспечивает:

- увеличение обезвоживания волокон и фибрилл;
- уменьшение обратного связывания воды (*Reduced rewet*);
- увеличение сухости в процессе прессования полотна;
- облегчение перемещения воды через поверхность бумаги и ускорение её сушки, позволяющее увеличить скорость БДМ на 6-7 %.

Тщательность перемешивания оценивается стандартными вариациями значений дзета потенциала (табл. 1).

Таблица 1. Стандартные вариации дзета потенциала в перемешанной массе

Условия использования массы	Стандартные вариации дзета потенциала, мВ
В лаборатории	0,2
На тихоходной старой БДМ	0,2-0,5
На быстроходной БДМ для производства tissue	1,6

При выработке бумаги на быстроходной БДМ вариации дзета потенциала, превышающие 2,9 мВ могут приводить к обрывам в мокрой части, это фундаментальное требование для хорошей стабильности работы.

Диспергирование химикатов до молекулярного масштаба (благодаря перемешиванию), приводящее к увеличению количества частиц в суспензии на 1-2 порядка, может обеспечить значимое снижение использования этих химикатов.

Особенно чувствительна к изменению дзета потенциала проклейка. Таким образом, контроль взаимодействий в нано размерном масштабе позволяет максимально эффективно использовать сырье для достижения оптимального качества продукции и производительности БДМ

### Список литературы

1. Новиков М.Н., Дунайцев И.И. Тенденция замещения целлюлозных тарных картонов макулатурными в производстве гофропродукции в Российской Федерации. Предпосылки возникновения и развитие. / Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП: Сб. тр. 14-ой Международной научно-технической конференции. – Караваево, 2013. – с. 132-137.
2. Penniman John G. A nanotechnology-driven, computer-controlled, highly sustainable process for making paper board/ [www.tappi.org/.../papers/08na...](http://www.tappi.org/.../papers/08na...)
3. Hubbe Martin A. Wet End Chemistry/ The Basics for Papermakers// [www4.ncsu.edu/~hubbe](http://www4.ncsu.edu/~hubbe).
4. John G. Penniman. Paper Chemistry Laboratory, Inc/ [www.zoominfo.com](http://www.zoominfo.com)



## WET END CONTROL STRATEGIES WITH FOCUS ON PAPER STRENGTH

**Roland Berger**

*BTG Instruments GmbH, Germany*

In today's paper and board market it is vital to focus on strength properties. Increased strength in the paper allows the papermaker to gain flexibility in other challenging areas like chemical addition, raw material selection or basis weight reduction. Major process areas that need to be observed when strength is an issue are the stock preparation and the wet end as refining control and strength additives build the foundation for a high quality product.

Operators often apply high additive dosages to achieve this target resulting in foaming, poor paper machine runnability, heavy deposits and high COD loads. Starch, wet-strength resins or internal-sizing agents attain maximum performance and cost effectiveness if they adsorb completely to the fibers. Otherwise, they tend to accumulate in the circuit water. With Zeta potential measurement the surface charge of solids in the system, such as fibers, fines and fillers, can be determined which indicates the adsorption behavior of chemical additives. The Mütek Particle Charge Detector measures the charge of substances dissolved in water. Together, both charge measurements enable optimum selection of dosage points, choosing the most cost-effective additives and an understanding of chemical reactions within the process.

Understanding the dynamics and reaction in the wet end of a paper machine by means of a thorough survey is the basis to proceed with process control. By continuous measurement of the most driving process parameters, papermakers can e.g. control dosages of fixing agents to neutralize anionic trash or to stabilize charge variations. It enables precise and efficient dosing of functional chemicals leading to cost-effective solutions. Control of dewatering properties, highly accurate consistency and fines content measurement throughout the process allow adoptions and adjustments of refining control, basis weight control, fines management and fiber recovery.

Actual process data will explain how applying this strategy results in higher paper machine efficiency and improved quality properties.





## О БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВАХ РАЗНЫХ ВИДОВ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА

**А.М. Идиатуллин, Н.А. Тараканова, И.С. Идиатуллина, И.В. Любавина**  
*ООО «Технобум-2», Правдинский, Московская обл., Россия*

*Исследованы бумагообразующие свойства шести видов макулатуры, таких как гофроящики, офисная бумага, газеты, книги, и журналы из мелованной бумаги. Проанализированы распределение по размерам частиц, мутность, катионная потребность, содержание растворенного крахмала, другие свойства исходной бумажной массы. Исследована скорость обезвоживания, свойства подсеточной воды. Изучены основные прочностные свойства отливок, склонность к проклейке АКД.*

## ABOUT THE PAPER FORMING PROPERTIES OF DIFFERENT KINDS OF SECONDARY FIBERS

**A.M. Idiatullin, N.A. Tarakanova, I.S. Idiatullina, I.V. Ljubavina**  
*"Technoboom-2" Ltd., Pravdinsky, Moscow region, Russia*

*The paper forming properties of six kinds of secondary fibers have been studied, such as old corrugated containers, office paper, newspapers, books, and coated paper magazines (in the process of making paper hand sheets). Particle size distribution, turbidity, cationic demand, dissolved starch levels and other properties of the original pulp have been analyzed. The rate of dewatering and the properties of white water have been investigated. Basic paper strength properties and susceptibility to AKD sizing have been studied too.*

### **Цель работы**

В настоящей работе была поставлена задача изучить, как влияют наиболее типичные виды макулатуры на процесс отлива, основные прочностные показатели и проклейку картона и бумаги, чтобы дать возможность специалистам и производителям оценивать влияние композиции по волокну на процессы отлива, физико-механические показатели и проклейку картона из вторичного волокна.

### **Порядок проведения исследований, подготовка образцов.**

Исследования проводились в лаборатории ООО «Технобум-2», созданной в 1995 г. на базе лаборатории отдела химии и химической технологии ОАО «Центральный НИИ Бумаги».

Для приготовления шести видов бумажной массы были использованы шесть видов макулатуры: 1) гофроящики из картона и бумаги на 70 % состоящие из первичного волокна; 2) гофроящики полностью из вторичного волокна; 3) бумага офисная, запечатанная на принтере; 4) книжная бу-



мага (смесь разных книг на недорогой бумаге); 5) газеты; 6) журналы «7 дней» из мелованной бумаги.

Макулатуру распускали и подвергали легкому размолу в аппарате ЦРА до полного диспергирования на волокна, разбавляли до 1 % и далее проводили испытания исходной массы. Потом изготавливали бумажные отливки на аппарате Рапид-Кеттен и испытывали их на показатели прочности и проклейки. Испытания проводили как с добавлением АКД и катионного крахмала, так и с клеем АКД без катионного крахмала.

#### **Методы испытаний.**

Время обезвоживания бумажной массы определяли на аппарате Шопер-Риглера, замеряя время истечения разных объемов подсеточной воды 200, 300, 400, 500 мл. Мутность массы и подсеточной воды определяли на приборе турбидиметре фирмы «HANNA».

Концентрацию растворенного крахмала определяли по методике ООО «Технобум-2» на фотометре «Smart» фирмы «La Motte».

Катионную потребность массы определяли по методике ООО «Технобум-2» на приборе «Mutek PCD-03».

Для исследования распределения по размерам частиц бумажную массу анализировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «Analysette 22» фирмы «Fritch», который позволяет анализировать частицы в диапазоне от 0,01 мкм до 3,0 мм.

Энергию связей волокон определяли на приборе «Scott Bond Tester», другие физико-механические показатели бумажных отливок определяли на известных приборах соответствующего назначения.

#### **Результаты исследований и обсуждение.**

Все основные результаты исследований представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 показаны свойства исходной бумажной массы каждого вида, а также свойства массы и подсеточной воды при обезвоживании.

В качестве катионного крахмала использовали катионный крахмал среднего качества – кукурузный со степенью замещения 0,040 моль/моль.

Результаты исследования бумажной массы на состав частиц на лазерном анализаторе «Analysette 22» представлены графически. Из-за ограничения объема публикации здесь приводятся графики распределения частиц лишь для двух видов макулатурой массы – гофроящиков из первичного картона и мелованной бумаги на рис.1,2 и табл.3. В целом сравнивая распределение частиц для разных видов макулатуры на графиках рис.1-6 в различных видах бумажной массы можно отметить:



Таблица 1. Свойства исходной бумажной массы, подача химикатов и результаты испытаний факторов обезвоживания бумажной массы без катионного крахмала и с катионным крахмалом

Характеристика	Расход крах- мала, кг/т	Гофроляпки (первич.)	Гофроляпки (вторичн.)	Офисная с печатью	Книжная макулатура	Газетная	Мелованная («7 дней»)
Свойства исходной бумажной массы							
Степень помола, °ШР		17,5	29	24,5	32	61	71
Средний размер частиц, мкм		116,8	107,1	108,5	88	94,8	70,6
Зольность, %		3,2	6,5	21,9	4,7	1,0	37,0
Мутность 1%-ной массы, FTU		295	513	1360	437	440	3540
Концентрация растворенного крахмала, мг/л		159	222	119	9,5	10,1	136
Катионная потребность, мкг-экв/л		688	640	520	704	560	1440
Свойства бумажной массы после добавления химикатов: АКД (6 кг/т) и катионного крахмала (5 кг/т)							
Время обезвоживания объема, с							
200 мл	–	1,8	3,4	2,5	4,6	17,6	35,8
	5	1,5	5,2	3,2	5,4	14,2	22,9
300 мл	–	3,7	9,7	8,2	11,1	40,8	85,7
	5	3,8	12,2	8,5	11,6	31,7	54,5
400 мл	–	7,3	18,8	17,3	20,3	74,6	168,4
	5	7,5	21,9	17,8	20	56,7	101,8
500 мл	–	12,7	32,8	29,7	33,9	125,2	263,8
	5	13,1	35,8	31	32,4	92,7	170,6
Мутность подсеточной воды, FTU	–	91	154	706	127	112	572
	5	56	82	370	71	76	356

- наибольший средний размер частиц отмечается у макулатуры из первичного волокна – 116,8 мкм (рис. 1), а наименьший у мелованной бумаги 70,6 мкм (рис.2);

- наибольшее количество мелких частиц размером менее 10 мкм, что характерно для наполнителей и пигментов, отмечается у мелованной бумаги, где отмечается максимальная зольность.

- наибольшая доля самых мелких частиц менее 1 мкм отмечается у мелованной бумаги (1,6 %) и у офисной бумаги (1,0 %), у других видов массы доля этих частиц в несколько раз меньше;



Таблица 2. Влияние подачи химикатов на результаты испытаний прочностных показателей бумажных отливок (масса 100 г/м<sup>2</sup>)

Характеристика	Расход крах- мала, кг/т	Гофроящичи (первич.)	Гофроящичи (вторичн.)	Офисная с печатью	Книжная макулатура	Газетная	Мелованная («7 дней»)
Свойства бумажной массы							
Степень помола, °ШР	–	17,5	29	24,5	32	61	71
Зольность, %	5	17,5	29	24,5	32	61	71
Свойства лабораторных отливок после добавления химикатов: АКД (6 кг/т) и катионного крахмала (5 кг/т)							
Энергия связей, Scott, Дж/м <sup>2</sup>	–	246,4	311,7	374,6	150,1	144,6	119,3
	5	443,5	511,2	498,5	211,2	198,5	166,9
Индекс, %	–	100	126,5	152	60,9	58,7	48,4
	5	180	207,5	202,3	85,7	80,6	67,7
Разрушающее усилие, Н	–	73,0	75,4	73,8	52,3	58,9	43,6
	5	81,7	82,6	75,6	51,6	60,6	41,7
Индекс, %	–	100	103,3	101,1	71,6	80,7	59,7
	5	111,9	113,2	103,6	70,7	83,0	57,1
Относительное сопротивление продавливанию, кПа	–	279	307	318	138	132	94
	5	352	349	354	158	164	109
Индекс, %	–	100	110	114	49,5	47,3	33,7
	5	126,2	125,1	126,9	56,6	58,8	39,1
Относительное сопротивление сжатию кольца, кгс	–	21,4	20,5	20,3	18,9	17,6	17,1
	5	21,8	20,9	19,3	19,6	20,0	18,2
Индекс, %	–	100	95,8	90,2	88,3	82,2	79,9
	5	101,9	97,7	94,9	91,6	93,5	85
Кобб <sub>60</sub> , г/м <sup>2</sup>	–	203,6	52,0	41,8	187,9	163,1	113,5
	5	47,9	22,7	23,1	52,1	151,3	109,5

В целом результаты анализа распределения по размеру частиц дают представление о распределении частиц для разных видов макулатуры. Однако, размеры частиц для волокон, существенно отличаются от привычного представления о размере волокон, как об их длине. И если для шарообразных или кубических частиц средний размер по методу светорассеяния будет достаточно близким реальному среднему размеру частицы, то в случае вытянутых частиц, таких как волокна целлюлозы, определяемый размер частицы это некий средний размер между длиной, и диаметром (толщиной, шириной) и реально определяемый размер в несколько раз ниже, чем фактическая длина волокон.

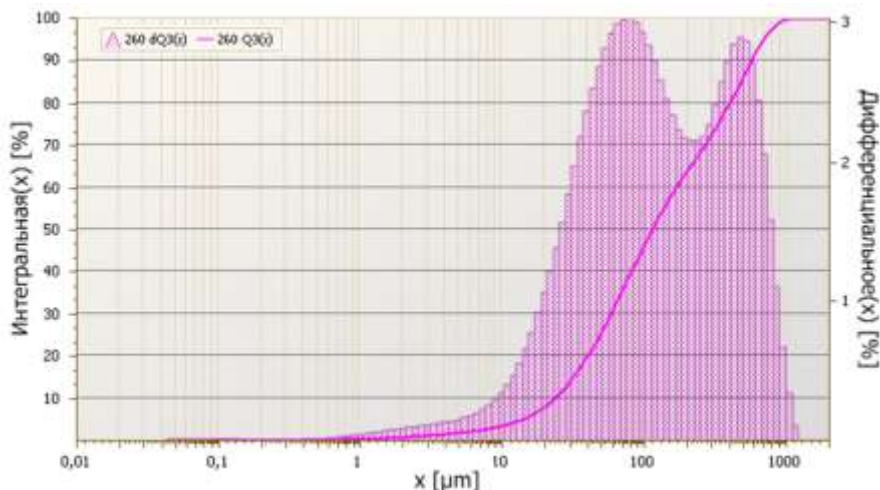


Рис. 1. Распределение частиц по размерам макулатуры из гофроящиков из первичного сырья

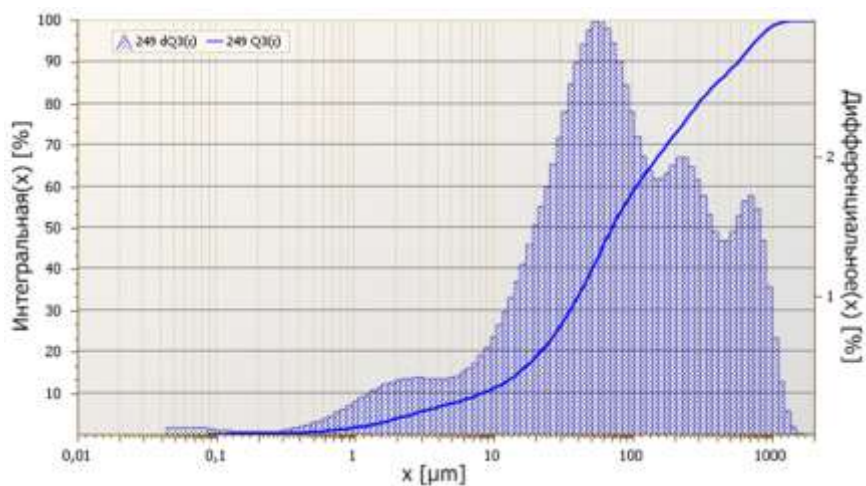


Рис.2. Распределение частиц по размерам в массе мелованной макулатуры

Таблица 3. Распределение частиц по размерам для макулатурной массы по результатам исследования на лазерном анализаторе “Analysette 22”

Доля частиц (по объёму), %	Размер, <, мкм		Размер, <, мкм	Доля частиц, %	
	Гофро- ящики	Мелованная макулатура		Гофро- ящики	Мелованная макулатура
10	24,3	8,1	1	0,3	1,6
20	41,2	22,0	5	1,7	7,7
30	59,7	35,6	10	3,3	11,3
40	83,1	50,6	50	25,4	39,6
50	<b>116,8*</b>	<b>70,6*</b>	100	45,8	59,2
60	173,3	103,8	200	63,3	73,0
70	271,8	171,3	500	86,1	89,4
80	405,1	285,6	700	94,9	94,8
90	574,7	525,3	1000	99,5	99,0
100	1357,4	1571,3	1500	100	100

\* – средний размер



Обратимся теперь к анализу других результатов, представленных в табл. 1. Некоторые результаты представлены в виде диаграмм рис. 3-8.

Из табл.1 видно, что наибольший средний размер частиц 116,8 мкм и одновременно самая низкая степень помола 17,5 °ШР отмечается у гофро-ящиков из первичного картона. И, наоборот, у мелованной макулатуры отмечается наиболее высокая степень помола 71 °ШР и одновременно самый малый средний размер частиц 70,6 мкм. Другие виды макулатуры занимают промежуточное положение, как по размеру частиц, так и по степени помола.

На рис. 3 представлена интересная взаимосвязь между зольностью и мутностью различных видов бумажной массы.

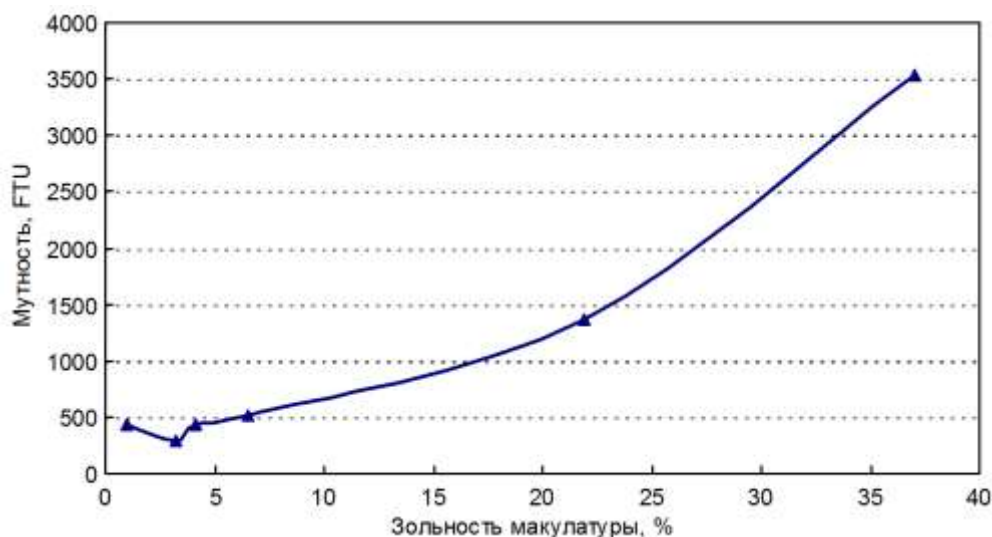


Рис.3. Взаимосвязь зольности и мутности бумажной массы из разных видов макулатуры

Видна хорошая корреляция между зольностью и мутностью бумажной массы. Это связано с тем, что наполнители, создающие зольность, имеют более высокий коэффициент преломления света, чем волокна целлюлозы и их вклад в эффект рассеяния света, который создает мутность, существенно выше, чем у волокон. Можно также отметить, что для газетной бумаги, где была отмечена минимальная зольность (1 %), мутность не самая низкая. Это можно объяснить тем, что, древесная масса (ТММ, ХТММ) обладает наибольшей светорассеивающей способностью в сравнении с другими видами волокнистых полуфабрикатов. В целом, мутность важный и не сложный показатель. Контролируя его, можно получить данные о качестве бумажной массы и ее зольности.



Далее на рис. 4 представлена диаграмма, отражающая содержание растворенного и диспергированного крахмала в бумажной массе. Его источники в макулатуре, основном, следующие:

- 1) натуральный крахмал из клеевых швов гофроящиков;
- 2) энзимированный или окисленный крахмал из состава поверхностной проклейки картона и бумаги;
- 3) модифицированный крахмал из мелованных покрытий бумаги.



Рис. 4. Концентрация растворенного крахмала в бумажной массе из различных видов макулатуры

Этот растворенный и диспергированный крахмал оказывает следующее влияние в бумажной массе:

- способствует развитию микроорганизмов и процессам порчи бумажной массы;
- является источником анионных загрязнений, и в процессе порчи анионный заряд крахмала и катионная потребность массы усиливаются;
- повышает вязкость водной среды, за счет чего снижается скорость обезвоживания массы на сеточном столе и производительность БДМ.
- стабилизирует частицы мелочи и наполнителя, что ухудшает процесс удержания наполнителя и мелочи при отливе бумаги, а также вызывает дополнительные трудности при очистке сточных вод;
- не способствует упрочнению бумаги, а напротив, обволакивает волокна микропленкой сильно гидролизованного крахмала, которая в сухом состоянии является слабой и хрупкой и может даже препятствовать формированию полноценных водородных связей между волокнами целлюлозы.



По результатам наших исследований на некоторых фабриках концентрация растворенного крахмала в бумажной массе достигает 1200 мг/л. В пересчете это означает, что при концентрации массы 1 % содержание растворенного крахмала составляет 120 кг на 1 т бумаги. Многовато.

В силу указанных факторов контроль содержания растворенного крахмала в массе дает много полезной технологической информации.

На диаграмме рис. 5 показано время обезвоживания 500 мл различных видов бумажной массы на аппарате Шопер-Риглера.

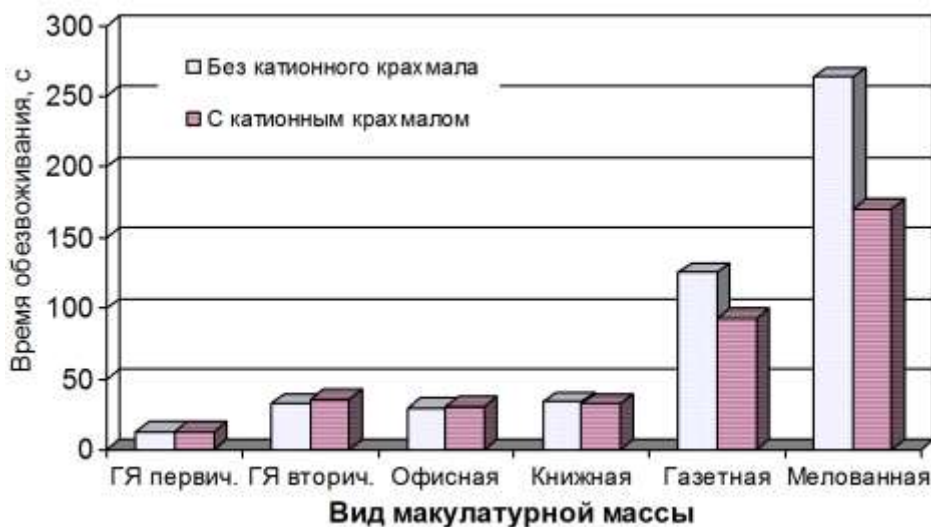


Рис. 5. Время обезвоживания бумажной массы из различных видов макулатуры (исходной и с добавлением катионного крахмала)

Видно, что время обезвоживания массы из первичного картона составляет 12,7 с, массы из газетной бумаги 125,2 с, то есть в 10 раз больше, а для мелованной бумаги 263,4 с, что более чем в 20 раз больше. Таким образом, именно эти виды макулатуры – газетная и мелованная создают наибольшие трудности при обезвоживании массы на КДМ, БДМ. На диаграмме 5 также видно, что, что время обезвоживания после добавления катионного крахмала практически во всех случаях уменьшилось.

Далее на рис. 6 показана мутность подсеточной воды при обезвоживании различных видов бумажной массы. Этот параметр, как уже указано выше, также можно контролировать на производстве и он дает представление не только о составе макулатуры, но также об удержании волокна при отливе бумаги и степени зациклованности оборотной воды. Он также может быть использован как экспресс-метод оценки удержания. На диаграмме рис. 6 виден еще один выраженный эффект – эффект снижения мутности подсеточной воды, который оказывает катионный крахмал. Это следствие эффекта коагуляции и удержания мелочи.





Перейдем к показателям прочности разных видов бумажной массы. В табл. 2 показана величина энергии связи волокон у бумажных отливок из различных видов бумажной массы. Наибольшая энергия связей волокон в данном эксперименте отмечалась у офисной бумаги  $375 \text{ Дж/м}^2$ , несколько ниже у вторичного картона  $311 \text{ Дж/м}^2$  и лишь потом у первичного картона  $246 \text{ Дж/м}^2$ . Это можно объяснить тем, что макулатура из первичного картона, имеет очень низкую степень помола ( $17,5 \text{ }^\circ\text{ШР}$ ). В целом показатель энергии связей волокон (по Скотту), пожалуй, самый чувствительный показатель к прочности межволоконных связей и упрочняющим добавкам.

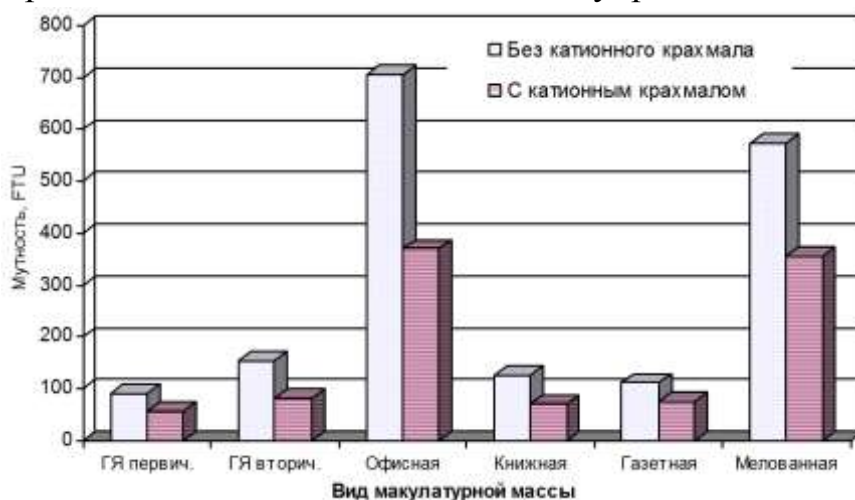


Рис. 6. Мутность подсеточной воды при отливе бумаги из различных видов макулатуры (без и с катионным крахмалом)

О других, показателях, характерных для тестлайнера и флютинга. В табл. 2 приводятся не только значения самих показателей, но и индекс – относительная величина показателя по отношению к показателям у отливок из макулатуры первичного гофрокартона. Показатели последних приняты за 100 %. Такой подход позволяет рассчитать средний индекс прочности (средний из трех), с учетом всех трех показателей – разрушающего усилия, сопротивления продавливанию и сопротивления сжатию кольца.

Мы считаем, что расчет подобного индекса, объединяющего несколько физико-механических показателей - более объективный подход к сравнению прочностных показателей картона или бумаги. Так как известно, что при росте одного показателя другой показатель может не расти или даже снижаться.

На диаграмме рис. 7 видно, что наибольший индекс прочности по трем показателям на уровне 100-103 % отмечается сразу у трех видов макулатуры – гофроящиков первичного, вторичного картона, и офисной бумаги.

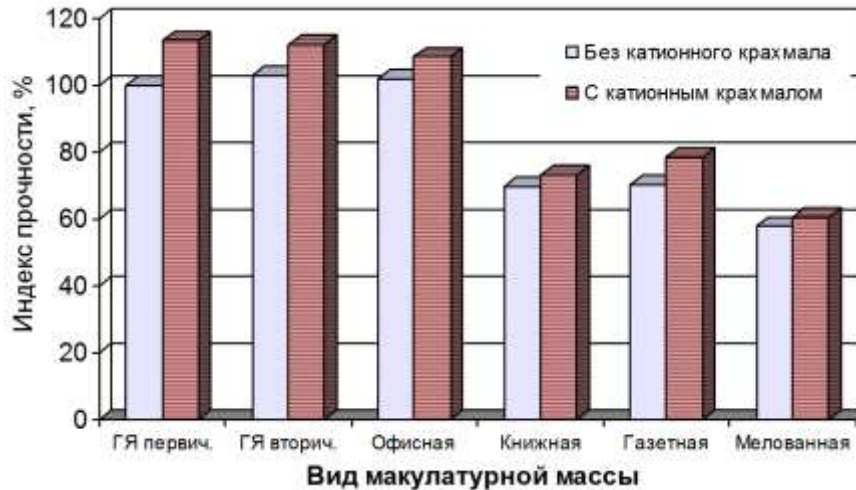


Рис. 7. Средний относительный индекс прочности (по трем показателям) бумажных отливок из различных видов макулатуры без и с добавлением катионного крахмала

Самый низкий индекс у мелованной бумаги 57,8 %, то есть почти в 2 раза ниже, чем у первичного гофрокартона. Несколько выше индекс у газетной макулатуры 70,1 % и книжной макулатуры 69,8 %. Видно также, что после добавления 5 кг/т катионного крахмала показатели возросли, и наибольший индекс прочности и его прирост оказался у отливок из макулатуры первичного картона 113,3 %, чуть ниже у макулатуры из вторичного картона 112 % и офисной бумаги 108,5 %. Наиболее низкий прирост показателей оказался у мелованной бумаги – рост индекса прочности с 57,8 % до 60,4 %, то есть менее, чем на 2,6 %. Отчасти это можно объяснить тем, что с добавлением катионного крахмала возросло удержание и зольность, и повышенная зольность уменьшила эффект упрочняющего действия катионного крахмала.

На последнем из рис. 8 показана диаграмма, отражающая эффективность проклейки отливок из разных видов макулатуры. На диаграмме видно, что при отсутствии катионного крахмала удовлетворительно проклеиваются лишь отливки из макулатуры вторичного картона и офисной бумаги. Это легко объяснить, так как именно эти виды бумаги уже имели проклейку нейтральными клеями АКД и частично её сохранили. Другие виды отливок имеют очень высокую впитываемость, то есть клей АКД без удерживающих добавок по сути дела не работает. Картина меняется при добавке катионного крахмала, который способствует фиксации и удержанию клея АКД. Однако и здесь остается неудовлетворительной проклейка у бумажных отливок из макулатуры газетной и мелованной бумаги.

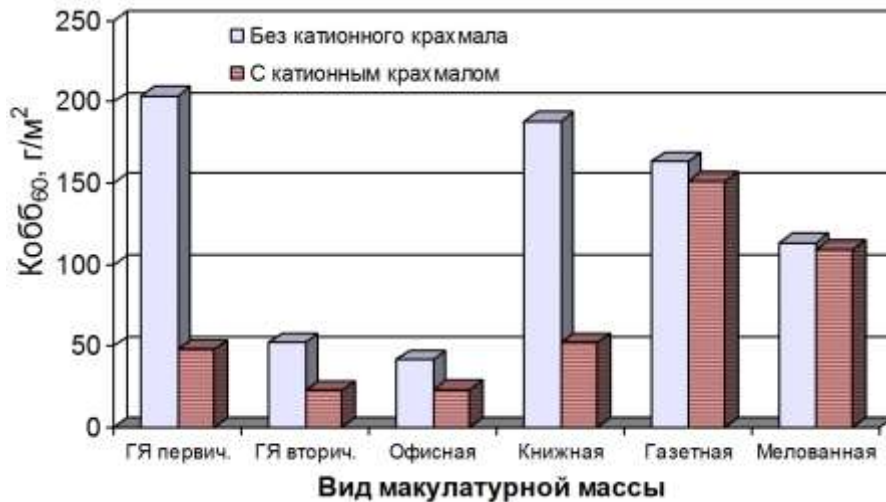


Рис. 8. Впитываемость воды отливок из различных видов макулатуры. Проклейка АКД (без и с катионным крахмалом)

### Выводы:

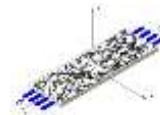
1. Проведены исследования бумагообразующих свойств шести видов бумажной массы, таких как макулатура из гофроящиков из первичного и вторичного волокна, офисная бумага, макулатура из книг, из газет и из журналов на мелованной бумаге.

2. Изучены основные свойства бумажной массы. Исследовано распределение частиц по размерам в бумажной массе в диапазоне от 0,01 мкм до 2000 мкм. Изучены такие показатели, как степень помола, зольность, содержание растворенного крахмала, мутность, катионная потребность. Исследованы показатели обезвоживания бумажной массы, физико-механические показатели отливок, способность макулатуры к проклейке клеем АКД. Показано влияние катионного крахмала.

3. Отмечено, что дополнительный контроль мутности и содержания растворенного крахмала в бумажной массе и подсеточной воде дают много полезной информации и позволяют оценивать удержание, зольность, степень загрязненности бумажной массы вредным растворенным крахмалом.

4. Для более объективной оценки показателей прочности картона и бумаги предложено использовать средний относительный индекс прочности, учитывающий одновременно несколько разных физико-механических показателей картона или бумаги.

*Благодарность.* Авторы выражают благодарность руководству ООО «Биовет-Фермент» за предоставленную возможность проведения исследований бумажной массы на анализаторе частиц "Analysette 22".



## БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

**А.В. Канарский, А.Ш. Закирова, З.А. Канарская**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*Показана целесообразность и перспективность применения крахмала в технологии производства биodeградируемых упаковочных материалов.*

## BIODEGRADABLE PACKAGING STARCH-BASED MATERIALS

**A.V. Kanarski, A.S. Zakirova, Z.A. Kanarskaya**

*Kazan National Research Technological University*

*The expediency and the prospects of using the starch in the production technology of biodegradable packaging materials.*

**Актуальность.** В настоящее время взоры ученых, инженеров и промышленников во всем мире обращены на создание и применение в качестве упаковки, в том числе и для пищевых продуктов, биоразлагаемых пленочных материалов. Наблюдается два основных направления в создании биоразлагаемых пленочных материалов. По одной из технологий предусматривается применение в качестве компонентов синтетических полимеров и биополимеров, по другой технологии предусматривается изготовление упаковочных материалов на основе только биополимеров. Последнее направление является наиболее предпочтительным при получении пленочных материалов для упаковки пищевых продуктов.

Биополимеры изготавливаются из растительного сырья, которое является возобновляемым. Их производство менее энергоемко по сравнению с синтетическими полимерами. Биополимеры биологически безопасны для человека. Упаковочные материалы на основе биополимеров уменьшают антропогенную нагрузку на окружающую среду, являются биodeградируемыми в естественных условиях и, что очень важно, возможна их вторичная переработка с незначительными энергетическими затратами. Особенно следует отметить перспективность применения для получения пленочных материалов крахмала, как доступного по стоимости и возобновляемого биополимера. Ранее авторами показано влияние растительного белка, альгината натрия, амилопектина и декстрина кукурузного крахмала, пшеничного нативного и экструдированного крахмала марки А и Б на физико-механические свойства пленочных материалов [1].



В настоящей работе изучалось влияние тепловой обработки и электро-диализа амилопектина кукурузного, крахмала картофельного, кукурузного и горохового на физико-механические свойства пленочных материалов.

Анализ полученных результатов исследований показывает, что повышение температуры обработки амилопектина кукурузного крахмала с 90 до 120 °С приводит к снижению прочностных характеристик пленочных материалов. Такие показатели, как разрушающее усилие и прочность при растяжении, модуль упругости снижаются (табл.1). Также снижаются показатели удлинение при разрушении и работа, прилагаемая для разрушения пленочных материалов.

Таблица 1. Физико-механические свойства пленок на основе амилопектина кукурузного крахмала в зависимости от температуры обработки

Биополимеры	Тепловая обработка	
	90 °С	120 °С
	Содержание биополимеров, %	
Амилопектин	80	80
Альгинат натрия	20	20
Свойства пленочных материалов		
Толщина, мкм	102	118
Масса, г/м <sup>2</sup>	146	160
Разрушающее усилие, Н	3,5	3,0
Прочность при растяжении, МПа	2,3	1,7
Удлинение при разрушении, мм	11	9
Модуль упругости, МПа	79	61
Работа разрушения, мДж	33	18
Жесткость при изгибе мН·см	0,10	0,11
Нулевая разрывная длина, м	1060	740

В тоже время эти пленочные материалы имеют более высокое значение жесткости при изгибе, а также пониженное значение показателя нулевая разрывная длина. По значениям последних показателей и характеру разрушения пленочных материалов можно сделать вывод о том, что повышение температуры обработки амилопектина кукурузного крахмала отрицательно сказывается на деформационных свойствах пленочных материалов.

Пленочные материалы в состав которых входит гороховый, кукурузный и картофельный крахмал, обработанные при 90 °С имеют более высокую механическую прочность, чем пленочные материалы, в состав кото-



рых входит гороховый, кукурузный и картофельный крахмал, обработанные при 120 °С. Работа, приложенная для разрушения материалов из крахмала, обработанного при 90 °С превышает работу разрушения материалов из крахмала, обработанного при 120 °С, в 3 раза (табл. 2). При этом показатель относительного удлинения при разрыве выше у пленочных материалов из кукурузного и картофельного крахмала, обработанного при 120 °С (рис. 1).

Таблица 2. Состав и характеристика пленочных материалов на основе картофельного, кукурузного и горохового крахмала, обработанного при 90 °С (числитель) и при 120 °С (знаменатель)

Биополимеры	Крахмал		
	Картофельный	Кукурузный	Гороховый
Содержание биополимеров, %			
Крахмал	80	80	80
Альгинат натрия	20	20	20
Свойства пленочных материалов			
Толщина, мкм	107	103	192
Масса, г/м <sup>2</sup>	142	145	161
Разрушающее усилие, Н	8/5	11/6	9/4
Прочность при растяжении, МПа	5/4	7/4	3/2
Удлинение при разрушении, мм	14/14	11/12	25/17
Модуль упругости, МПа	239/132	492/149	52/53
Работа разрушения, мДж	105/58	137/66	169/ 53
Жесткость при изгибе мН·см	0,11/0,07	0,23/0,07	0,08/0,05
Нулевая разрывная длина, м	1950/1310	2490/1230	1230/690

Установлено, что при обработке кукурузного, картофельного и горохового крахмала при 120 °С из гранул крахмала выделяется большее количество амилозы [2], которая обуславливает улучшение показателей относительного удлинения при разрыве. Деформационные свойства пленочных материалов из горохового крахмала можно также объяснить высоким содержанием амилозы в этом крахмале (35 %) и наличием белка (6 %).

Следует отметить, что наличие амилозы способствует и получению более прочных пленочных материалов из крахмала, обработанного тепловым методом, по сравнению с пленочными материалами из амилопектина.

Проведенными исследованиями показана возможность интенсификации тепловой обработки крахмала и, соответственно, разделения крахмала на амилозу и амилопектин, методом электродиализа в аппаратах с горизонтальным расположением электродов. Показатели прочности и отно-



сительного удлинения при разрыве у пленочных материалов из картофельного крахмала, обработанного методом электродиализа при 70 °С, выше, чем показатели прочности и относительного удлинения при разрыве пленочных материалов из картофельного крахмала, обработанного при 90 °С и 120 °С (табл. 3).

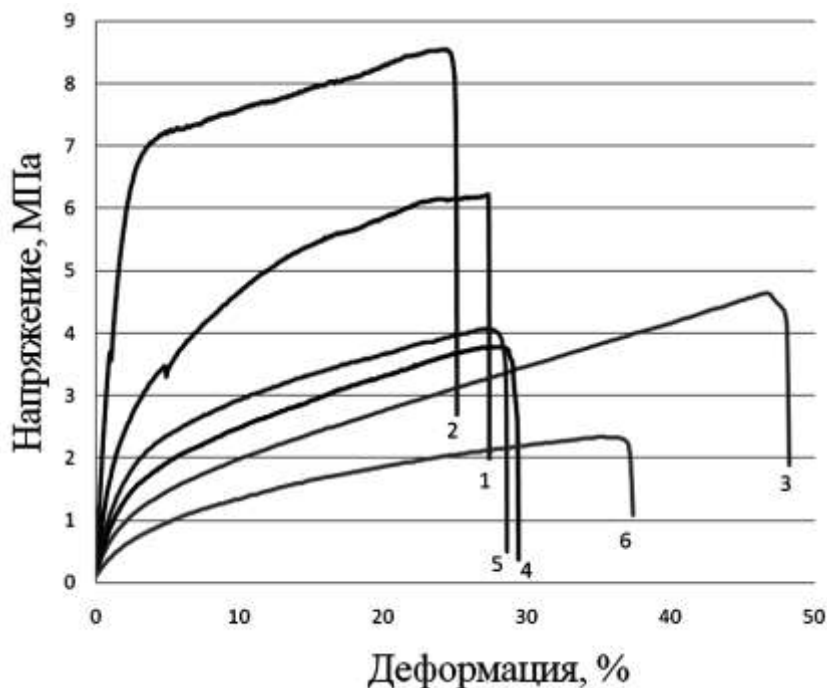


Рис. 1. Диаграмма напряжение-деформация пленочных материалов на основе крахмала, обработанного при 90 °С: 1 – картофельного; 2 – кукурузного; 3 – горохового, на основе крахмала, обработанного при 120 °С: 4 – картофельного; 5 – кукурузного; 6 – горохового

Показатель модуля упругости пленочных материалов из картофельного крахмала, обработанного методом электродиализа можно сопоставить со значением модуля упругости биопленок из картофельного крахмала обработанного при 90 °С, 120 °С.

Установленные закономерности также можно объяснить более высокой эффективностью разделения крахмала на амилозу и амилопектин электродиализом. Соответственно, пленочные материалы из крахмала, обработанного электродиализом, имеют лучшие физико-механические свойства по сравнению с пленочными материалами из крахмала, обработанного тепловым способом.

Установлено, что биопленки из картофельного крахмала, обработанного методом электродиализа, с альгинатом натрия отечественного производства имеют высокие прочностные характеристики (прочность при разрыве и модуль упругости), чем биопленки из картофельного крахмала, об-



работанного методом электродиализа, с альгинатом натрия фирмы Sigma. При этом показатель относительного удлинения при разрыве выше у биопленок из картофельного крахмала и альгината натрия фирмы Sigma.

Таблица 3. Состав и характеристика пленочных материалов на основе картофельного крахмала, обработанного методом электродиализа с альгинатом натрия

Биополимеры	Содержание биополимеров, % варианты	
	Альгинат натрия отечественного производства	Альгинат натрия фирмы Sigma
Картофельный крахмал	40	40
Альгинат натрия	60	60
	Свойства пленочных материалов	
Толщина, мкм	95	100
Масса, г/м <sup>2</sup>	125	136
Разрушающее усилие, Н	19	15
Прочность при растяжении, МПа	14	12
Удлинение при разрушении, мм	15	22
Модуль упругости, МПа	240	115
Работа разрушения, мДж	154	224
Жесткость при изгибе мН·см	0,21	0,09
Нулевая разрывная длина, м	2740	2020

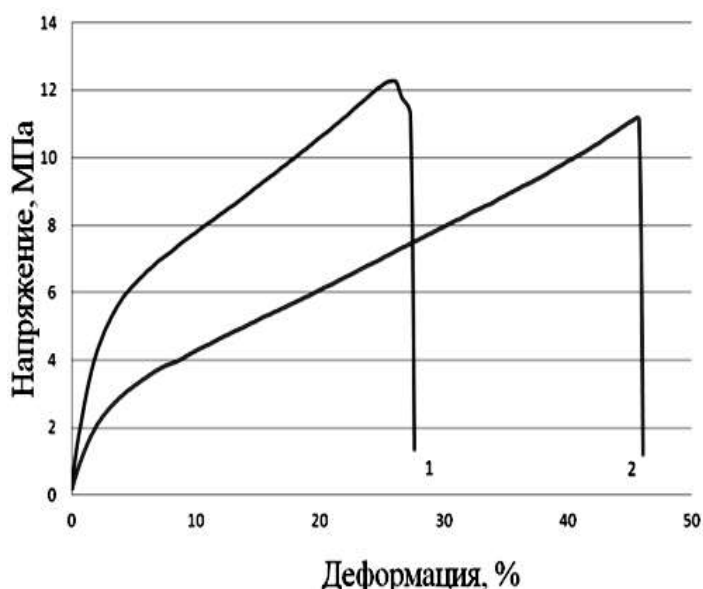


Рис.2. Диаграмма напряжение-деформация пленочных материалов на основе картофельного крахмала (40 %), обработанного методом электродиализа с альгинатом натрия (60 %): 1 – альгинат натрия отечественного производства; 2 – альгинат натрия (фирмы Sigma)





Пленочные материалы из крахмала картофельного и альгината натрия фирмы Sigma имеют лучшие деформационные свойства по сравнению с пленочными материалами в составе которых альгинат натрия отечественного производства (рис. 2).

#### Выводы

1. Тепловая обработка приводит к разделению крахмала на амилозу и амилопектин, что способствует улучшению прочностных и деформационных характеристик пленочных материалов.

2. Установлено, что метод электродиализа позволяет интенсифицировать разделение крахмала на амилозу и амилопектин при температуре 70 °С и, соответственно, является способом повышения механической прочности и улучшением деформационных свойств пленочных материалов из крахмала.

#### Список литературы

1. Закирова А.Ш., Канарский, А.В. Сидоров Ю.Д. Влияние биополимеров на физико-механические свойства пленок// Пищевая промышленность. 2012. №10. С. 18-19.

2. Закирова А.Ш., Ягофаров Д.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д. Фракционирование картофельного крахмала методом электродиализа // Хранение и переработка сельхозсырья, 2012. №9. С. 28-31.



## ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИКИ БУМАГИ ХИМИЧЕСКИМИ СРЕДСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

**С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский**

*ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Нижегородская обл., г. Дзержинск, Россия*

*В статье рассматривается влияние катионных полимерных химических веществ на электроотрицательный потенциал волокнистой массы и механические показатели бумаги*

### IMPROVING MECHANICAL MEANS OF PAPER CHEMICALS BASED ON ELECTROSURFACE CHARACTERISTICS OF THE PULP

**S.Yu. Kozhevnikov, I.N. Koverninsky**

*"SKIF Special Chemicals" Ltd., Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Russia*

*The paper examines the influence of cationic polymer chemicals electronegative potential of pulp and mechanical properties of paper*

Бумажная масса относится к сложным гетерогенным системам. Главными ее компонентами является волокно (один или несколько видов целлюлозно-бумажных волокнистых полуфабрикатов), вода и химические функциональные средства (обычно комплекс средств с различными функциями). В воде волокнистая масса приобретает электроотрицательный потенциал, величина которого определяется рядом факторов. Это, прежде всего, вид волокнистого полуфабриката (целлюлоза, полуцеллюлоза, древесная масса), степень помола массы, рН массы, концентрация массы и добавленные химические вещества катионной и анионной природы). Суммарно факторы определяют величину электроотрицательного потенциала массы [2-4].

Механические свойства бумаги определяются прочностью волокна и прочностью связи между волокнами. Оба фактора, также зависят от тех же факторов, что и электроотрицательный потенциал бумажной массы. Таким образом, имеется прямая связь между механической прочностью электроотрицательным потенциалом массы.

Многими исследованиями подтверждено, что существует предел величины электроотрицательного потенциала массы, больше которого, при прочих равных условиях, формование бумаги происходит с приданием ей максимальных механических свойств. Это предел соответствует  $\zeta$ - потен-



циалу 5-10 мВ. Также установлено, что водная суспензия различных волокнистых полуфабрикатов, без добавления химических средств, имеет значительно больший  $\zeta$ -потенциал. Укажем возможные пределы – это 20-60 мВ. По мере увеличения отрицательного  $\zeta$ -потенциала, волокнистые полуфабрикаты можно расположить в следующий ряд: целлюлоза, полуцеллюлоза, древесная масса, макулатурная масса (при примерно равной степени помола).

Участие химических средств в процессах формирования структуры бумаги и межволоконном связеобразовании велико. Технологически приемлемые массовые доли катионных полимеров в бумажной массе, способны кардинально менять электроотрицательность массы и существенно влиять на механические свойства бумаги [1].

В табл. 1 приведены нормируемые физико-механические показатели, предусмотренные ГОСТами для флютинга и тест-лайнера, а также влияющие на них основные факторы и взаимосвязь прочности и жесткости.

Таблица 1. Физико-механические показатели флютинга и тест-лайнера, основные влияющие факторы и взаимосвязь прочности и жесткости

Физико-механические показатели	Основные влияющие факторы	Взаимосвязь прочности и жесткости
1 Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа (кгс/см <sup>2</sup> )	Свойства бумажной массы: - морфологическая и размерная характеристика волокна; - фракционный состав массы; - содержание «анионных загрязнений»; - электрокинетический потенциал волокна; - катионная потребность	$\sigma_p = F_p/S$
2 Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м		Закон Гука $\sigma_p = E\varepsilon_p$
3 Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца (CCT), кН/м		$E \varepsilon_p = F_p/S$
4 Сопротивление сжатию короткого образца (SCT), кН/м		$F_p = \varepsilon_p E S$
5 Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца – CMT, (полоска 12,7 мм), Н		$I_{изг} = EI$
		$I_{изг} = Eb\delta^3/12$ $I_{изг} = ES\delta^2/12$

Обозначения в формулах:  $\sigma_p$  – предельное напряжение разрушения бумаги или картона;  $F_p$  – сила при разрушении;  $S$  – площадь действия силы разрушения;  $E$  – модуль упругости бумаги;  $\varepsilon_p$  – деформация при разрушении бумаги;  $I_{изг}$  – жесткость при изгибе;  $I$  – момент инерции;  $b$  – ширина испытуемого образца;  $\delta$  – толщина испытуемого образца бумаги



Анализируя информацию табл. 1, можно выделить следующие основные закономерности:

а) абсолютное сопротивление продавливанию и удельное сопротивление разрыву, превалирующе характеризующие прочность бумаги (картона), прямо пропорционально зависят от величины деформации, модуля упругости и площади приложения силы;

б) сопротивление торцевому сжатию, сопротивление сжатию короткого образца и сопротивление сжатию гофрированного образца, главным образом, характеризующие жесткость бумаги (картона), прямо пропорционально зависят от модуля упругости, площади приложения силы и толщины образца во второй степени.

Таким образом, общими факторами для прочности и жесткости являются модуль упругости и площадь приложения силы. Дополнительно, прочность зависит от деформации, а жесткость – от толщины бумаги во второй степени. Следовательно, чем больше деформация бумаги, тем выше ее прочность, но меньше жесткость, при одинаковом модуле упругости и площади приложения силы. Модуль упругости, как мера деформируемости (податливости) бумаги, зависит от прочности и плотности сил межволоконной связи, которые, в свою очередь, являются интегральной составляющей основных влияющих факторов (табл. 1).

В наших исследованиях были получены данные о влиянии катионного полиакриламида (КПА) на физико-механические показатели бумаги. Данные приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что КПА, добавляемый в массу, уменьшает отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала массы и этот эффект вызывает повышение физико-механических показателей бумаги. При этом увеличение количества подаваемого КПА, увеличивает показатели, характеризующие прочность бумаги. Показатель жесткости – сопротивление изгибу, при расходе КПА 2,5 кг/т, показывает максимальное увеличение – 89 %, и, по мере, увеличения расхода КПА, заметно снижается.

Таким образом, катионный полиакриламид значительно влияет на физико-механические показатели бумаги, но при различных расходах, может либо одновременно повышать показатели прочности и жесткости, либо повышать показатели прочности, понижая показатели жесткости.

Учитывая зависимости показателей прочности и жесткости, приведенные в табл. 1, можно предположить, что установленное влияние КПА, приведенное в табл. 2, определяется фактором  $\epsilon_p$  – деформация бумаги.



Механизм влияния следующий: расход КПА до 2,5 кг/т повышает плотность и прочность межволоконных связей, что повышает модуль упругости  $E$ , а, следовательно, снижает деформируемость бумаги;

Таблица 2. Влияние изменения  $\zeta$ -потенциала катионным полиакриламидом на физико-механические показатели бумаги

Расход КПА в массу, кг/т	Масса 1 м <sup>2</sup> бумаги, г	$\zeta$ , мВ	Степень помола, °ШР	Сопротивление раздиранию, мН	Сопротивление разрыву, Н/м	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление изгибу, мН
В числителе вариант «0», в знаменателе – прирост показателя в % к «0» варианту							
0 (без КПА)	82,5	-15,3	14,5	311,0	2063,5	56,7	35,2
2,5	85,7	-12,8	14,0	387,5/25	2172,2/5	67,3/19	66,6/89
3,5	75,7	-11,7	13,5	364,0/17	2320,7/12	72,0/27	56,6/60
5,0	81,0	-8,7	14,0	456,4/45	2524,3/22	78,4/38	51,0/45

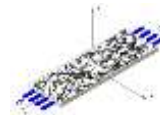
Увеличение расхода КПА в массу, создает условия образования более деформируемых мостиковых межволоконных связей через макромолекулы КПА, а это, в свою очередь, повышает  $\epsilon_p$ , при постоянном или несколько возрастающем модуле упругости.

Выводы:

- 1) Электроповерхностные свойства бумажной массы являются одним из основных факторов прочности бумаги.
- 2) Катионный полиакриламид понижает отрицательный электрокинетический потенциал массы и оказывает упрочняющее действие на бумагу.
- 3) В зависимости от расхода катионного полиакриламида в массу, его действие на физико-механические показатели бумаги может проявляться в повышении показателей прочности и жесткости или в повышении показателей прочности и снижении показателей жесткости.
- 4) Для эффективного применения поликатионных полимеров для повышения физико-механических показателей бумаги, необходимо изучать их действие отдельно для показателей прочности и жесткости.

Список литературы:

1. Кожевников С.Ю., Дубовый В.К. Научные основы упрочнения бумаги при участии полимерполионных наночастиц / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. №10. С.50-52.



2. Осипов, П.В. Структура бумаги и картона: придание прочности в сухом состоянии применением синтетических упрочнителей / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2003. № 9–10. С. 28–30.

3. Смолин А.С. Шабиев Р.О. Фактор катионной потребности в мокрой части бумагоделательной машины / Химия в ЦБП. Сб. тр. ГОУ ВПО ГТУРП, С.-Пб. 2008. С. 12-14.

4. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П.. Исследование  $\zeta$ -потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов. // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 177–184.



## РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ НА АВТОМАТИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ ВОЛОКНА

**Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе предложен метод прогнозирования деформационного поведения сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с использованием феноменологической модели с применением уравнения типичного тела с одним временем релаксации. Параметры модели рассчитаны по результатам многофакторного регрессионного анализа, в котором в качестве входных параметров использованы результаты измерений на автоматическом анализаторе волокна.*

## CALCULATION OF PHENOMENOLOGICAL MODEL PARAMETERS OF CELLULOSIC MATERIAL DEFORMATION FROM THE MEASUREMENTS ON AUTOMATIC FIBER ANALYZER

**T. Manakhova, Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*This paper presents a method for predicting the deformation behavior of unbleached softwood kraft pulp using a phenomenological model using the equation of typical body with a single relaxation time. The model parameters are calculated from the results of the multi-factor regression analysis, which as the input parameters used in the measurement results in an automatic fiber analyzer.*

Полный текст работы будет опубликован в ИВУЗ. Лесной журнал,  
2013, № 6



## ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРИОФИКСАЦИИ И ЛИОФИЛИЗАЦИИ

**Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Измерены характеристики целлюлозных материалов, отобранных на различных стадиях изготовления бумаги, полученных с применением криофиксации и лиофильной сушки, которые препятствует образованию межволоконных связей в структуре бумаги. С применением электронной микроскопии прослежено формирование волокнистой структуры. Установлены закономерности формирования прочности бумажного листа в процессе сушки.*

### STUDY OF THE STRUCTURES FORMATION OF CELLULOSE FIBROUS MATERIALS USING CRYOFIXATION AND LYOPHILIZATION

**Y. Kazakov, D. Chukhchin**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*Measured characteristics cellulosic materials obtained using criofixation and lyophilic drying, which prevents the formation of interfiber bonds within the paper structure. Using electron microscopy traced formation of a fibrous structure. The regularities of the formation strength in the paper sheet during drying are presented.*

В настоящее время все большее значение придается изучению процессов формирования физических свойств в ходе изготовления волокнистого целлюлозного материала.

Формирование прочности бумаги завершается при ее сушке и связывается главным образом с образованием межволоконных водородных связей под влиянием сил поверхностного натяжения воды, вызывающих сближение волокон. Современные представления о механизме образования в бумаге межволоконных связей при сушке были сформированы в конце 20 века [4,6] и предусматривают несколько стадий этого процесса. В первой стадии сушки волокно покрыто пленкой жидкости, и до сухости около 55 % сцепление между волокнами в бумаге обусловлено главным образом силами трения. Во второй стадии удаления влаги, при сухости бумажного полотна выше 60 %, свободная влага с поверхности волокон начинает исчезать, но еще остается во внутренних капиллярах волокна, начинается формирование водородных связей между волокнами. В третьей стадии удаление связанной влаги, оставшейся в стенках волокон и в микрокапил-





лярах, т.е. ниже точки насыщения волокна (абсолютная влажность около 30 %), начинается усадка самих волокон, а, следовательно, и бумаги, в ней заканчивается формирование межволоконных связей, и бумага приобретает прочность. Физическая природа происходящих при таком виде сушки изменений, связана с уплотнением клеточных стенок волокон, сжатием внутреннего канала и пор, перехода трубчатой формы волокон в ленточную [6].

Визуальный анализ происходящих в материале изменений в процессе сушки может дать полезную информацию об изменениях, происходящих с волокнистой структурой при её обезвоживании при формовании, прессовании и сушке. Такие образцы имеют рыхлую и объемную структуру, и оптическая микроскопия не дает возможности получить их изображение с большой глубиной резкости. Этим недостатком лишена электронная микроскопия [1,7], позволяющая получать изображения объемных объектов, в которых размер образца, попадающего в фокус, составляет несколько миллиметров.

В современных исследованиях, проводимых с использованием электронной микроскопии, образцы бумаги, отобранные на различных стадиях изготовления бумаги, как правило, сушат до воздушно сухого состояния. Окончательное удаление влаги происходит в рабочей камере электронного микроскопа под воздействием глубокого вакуума ( $10^{-6}$  мБар). При этом в процессе высушивания волокон в них происходят необратимые изменения структуры, и состояние образцов, исследуемых в микроскопе, отличается от исходного. Альтернативным методом подготовки препаратов является использование криофиксации и лиофильной сушки [1,7].

Метод заключается в ультра-быстром охлаждении небольших образцов до температуры жидкого азота ( $-196$  °С). При этом сохраняется их внутренняя структура, кристаллы льда не успевают сформировываться, или не имеют возможности разрастись до достаточно больших размеров, чтобы вызвать повреждение структуры образца.

При лиофилизации в вакууме происходит возгонка воды, минуя жидкую фазу, что исключает возникновение капиллярных сил, сближение волокон и образование межволоконных водородных связей. При этом пространственное положение волокон и микрофибрилл идентично их состоянию в мокром полотне бумаги.

Нами было проведено исследование формирования прочностных свойств анизотропных лабораторных отливок, изготовленных на динамиче-



ском листоотливном аппарате TechPap<sup>1</sup> [3] при скорости движения формирующей сетки от 1000 м/мин. Из размолотой на мельнице Йокро сульфатной беленой хвойной (38°ШР) и лиственной целлюлозы (30°ШР) были изготовлены отливки 245×900 мм с целевой массой 1 м<sup>2</sup> 60 г. Анизотропия образцов по индексу жесткости при растяжении  $TSI_{MD/CD}$ , измеренному на L&W TSO Tester, составляла 2,9. Пробы для анализа размерами 100×245 мм отрезали от влажной отливки, с двух сторон покрытой фильтровальным картоном, после отлива на формере (образец 1), после прессования на пневматическом вальцовом прессе (образец 2), и через каждые 2 минуты при контактной сушке на сушилке с температурой поверхности 115°C (образцы 3,4,5). Пробы сразу помещали в термос с жидким азотом, и высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L).

Исследования подготовленных проб проводили с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP»<sup>2</sup> (детектор SE2, ускоряющее напряжение 20 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)<sup>2</sup>.

В отличие от образцов, высушенных на воздухе, при лиофильном высушивании волокна сохраняют объемную структуру и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги.

На рис. 1 представлены примеры микрофотографий лиофильно высушенных образцов лиственной и хвойной сульфатной беленой целлюлозы, отобранных после формования отливки и после 4 мин сушки на контактной сушилке. Представлены кромки листа, полученные «раздиранием» образца в машинном направлении.

На фотографиях четко видны характерные отличия:

- образцы, сформированные в мокрой части (рис.1, *a* и *б*) имеют более рыхлую структуру, на волокнах наблюдается большое количество микрофибрилл, незадействованных в межволоконных связях, рис.2;

- образцы, прошедшие полный технологический цикл изготовления бумаги (рис.1, *в* и *г*), имеют плотную упаковку структуры, волокна сплюснены и количество свободных микрофибрилл минимально.

- изображения сформированных в мокрой части и лиофилизированных образцов обладают развитой поверхностью резко отличается от SEM-изображений, полученных для образцов, высушенных в стандартных условиях, для которых характерно наличие гладкой, «замазанной» пленкой поверхности волокон.

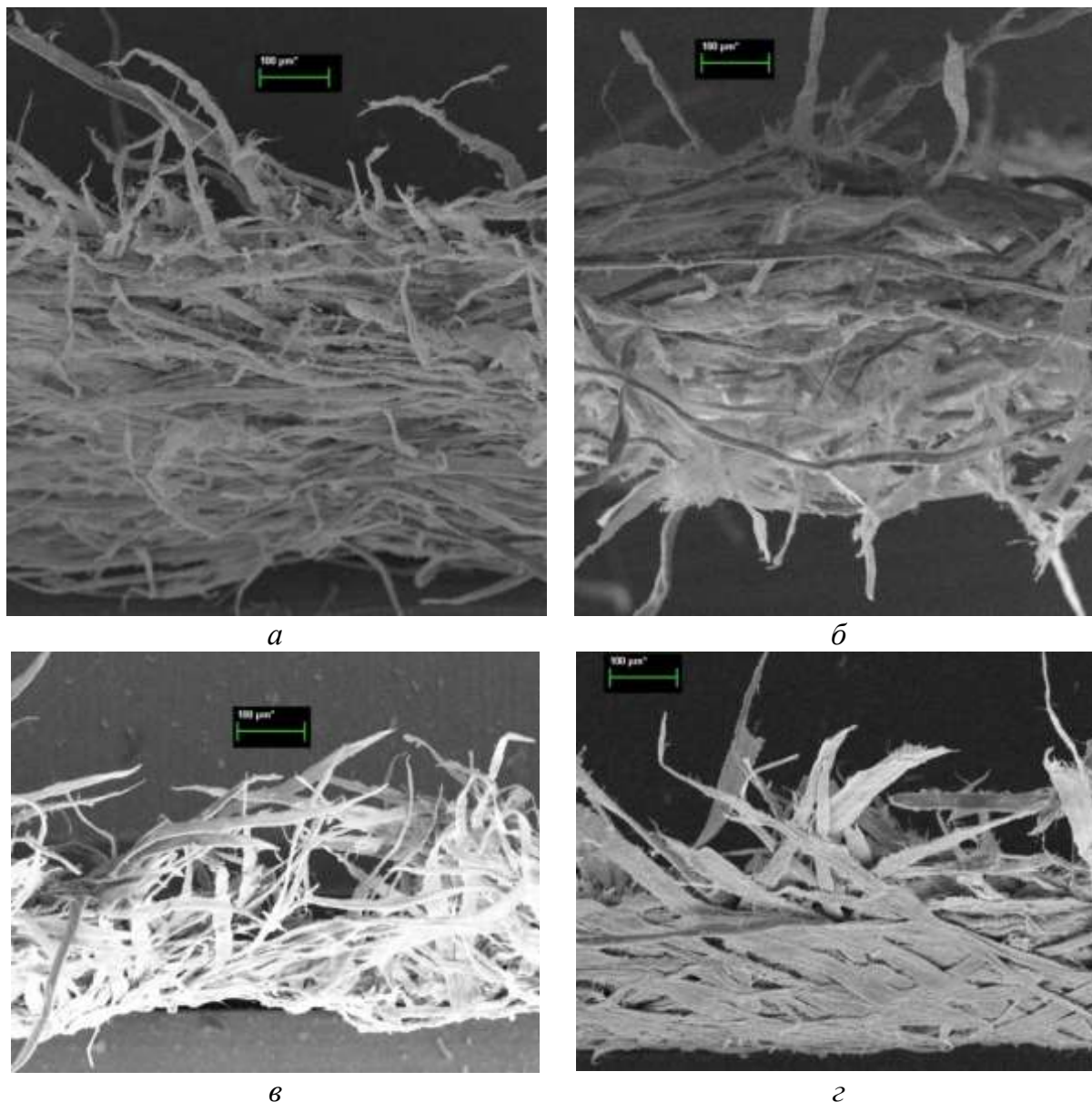


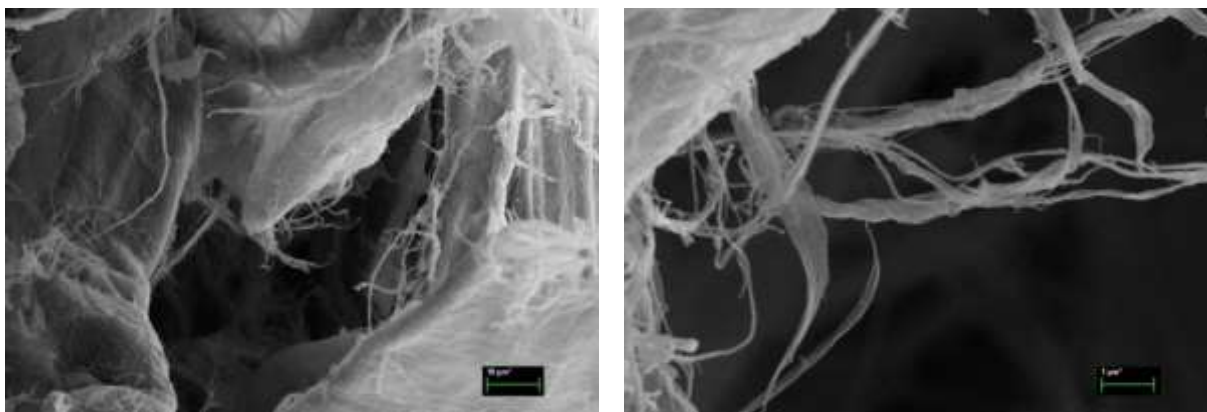
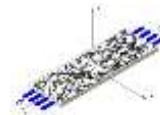
Рис. 1. Микрофотографии лиофильно высушенных образцов сульфатной беле-  
 ной целлюлозы (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP<sup>2</sup>):  
*а* – листовая, до прессования; *б* – хвойная, до прессования; *в* – листовая, по-  
 сле 4 мин сушки; *г* – хвойная, после 4 мин сушки

Следствием зафиксированных отличий в структуре образцов является разница физических и прочностных свойств материала на каждом этапе изготовления бумаги.

При оценке свойств полученных образцов, были определены<sup>2</sup>:

- физические характеристики – масса  $1 \text{ м}^2$ , толщина  $\delta$ , мкм на приборе L&W Micrometer, плотность  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>;

- неразрушающие характеристики структуры на приборе PTA-Line для определения шероховатости и пористости по Бендтсену;



*a*

*б*

Рис. 2. Микрофотографии<sup>1</sup> микрофибрилл лиофильно высушенных образцов сульфатной беленой целлюлозы: *a* – увеличение 1000<sup>x</sup>; *б* – увеличение 10000<sup>x</sup>

- характеристики деформативности и прочности при растяжении, на приборе ИТС-101 (Иваново).

Для образцов размерами 50×15 мм (вырезанных в CD-направлении), у которых предварительно была измерена толщина, были выполнены испытания на растяжение с постоянной скоростью 10 мм/мин с получением и математической обработкой кривых зависимости нагрузка-удлинение « $F$ , Н –  $\Delta l$ , мм» и «напряжение-деформация» « $\sigma$ , МПа –  $\varepsilon$ , %» [2]. В результате получен спектр характеристик, оценивающих свойства материала в упругой зоне, зоне замедленной упругости и зоне предразрушения. Результаты измерений представлены в таблице 1.

При практически линейном снижении толщины образцов и, соответственно, повышении плотности, изменение прочностных и деформационных характеристик материала происходит по экспоненциальному закону, по мере формирования межволоконных сил связи, развивающих достаточную прочность после сухости 80 %.

На рис. 3 представлены кривые нагрузка-удлинение образцов, отобранные на различных стадиях изготовления бумаги. Образцы (1-3) в сухом состоянии, у которых за счет криофиксации и лиофильной сушки, исключен процесс образования водородных связей, имеют низкую плотность, высокую пористость, и низкую прочность и жесткость, в отличие от образцов 4 и 5, у которых криофиксация производилась после завершения сушки на контактной сушилке.

Прочность и жесткость образцов 4 и 5 мало отличается от свойств образцов, не подвергнутых криофиксации. Следует отметить, что характер изменения кривых зависимости нагрузка-удлинение и величины физико-



механических характеристик соответствуют данным, полученных при испытаниях влажных образцов, отобранных в процессе сушки [5].

Таблица 1. Физико-механические характеристики лиофильно высушенных образцов беленой сульфатной целлюлозы

Характеристика	Образец				
	1	2	3	4	5
Лиственная целлюлоза					
Коэффициент сухости, $K_{\text{сух}}$	0,32	0,39	0,44	0,86	0,99
Толщина, $\delta$ , мкм	210,5	204,0	127,5	95,5	87,0
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,340	0,373	0,561	0,791	0,845
Разрывная длина, $L$ , м	215	215	435	2935	3060
ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	3,9	3,2	7,0	74,5	69,0
Жесткость при растяжении, $S_b$ , Н/м	11,0	15,0	21,3	160,6	167,1
Предел упругости, $\sigma_1$ , МПа	0,11	0,12	0,28	3,49	4,39
Предел упругой деформации, $\varepsilon_1$ , %	0,21	0,16	0,17	0,21	0,23
Начальный модуль упругости, $E_1$ , МПа	52	74	167	1682	1921
Разрушающая нагрузка, $F_p$ , Н	3,1	3,3	6,2	44,3	45,0
Разрушающее напряжение, $\sigma_p$ , МПа	0,73	0,81	2,45	23,21	25,85
Удлинение до разрыва, $\Delta l_p$ , мм	1,922	1,438	1,739	2,333	2,153
Модуль упругости в области предразрушения, $E_2$ , МПа	5	7	22	130	195
Пористость, мл/мин	>5000	>5000	2600	770	550
Воздухопроницаемость (Герлей), сек	0	1	5	15	25
Хвойная целлюлоза					
Коэффициент сухости, $K_{\text{сух}}$	0,30	0,38	0,56	0,95	0,98
Толщина, $\delta$ , мкм	237,5	143,0	137,5	93,0	87,5
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,343	0,552	0,582	0,823	0,857
Разрывная длина, $L$ , м	445	790	1100	3500	3660
ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	9,1	18,6	35,9	86,3	86,1
Жесткость при растяжении, $S_b$ , Н/м	27,2	30,6	38,2	198,4	203,2
Предел упругости, $\sigma_1$ , МПа	0,27	0,56	0,83	4,87	6,89
Предел упругой деформации, $\varepsilon_1$ , %	0,24	0,26	0,30	0,23	0,30
Начальный модуль упругости, $E_1$ , МПа	114	214	278	2133	2323
Разрушающая нагрузка, $F_p$ , Н	7,23	12,52	17,61	53,51	54,99
Разрушающее напряжение, $\sigma_p$ , МПа	1,52	4,38	6,40	28,77	31,42
Удлинение до разрыва, $\Delta l_p$ , мм	1,87	2,37	3,19	2,24	2,17
Модуль упругости в области предразрушения, $E_2$ , МПа	8	30	44	159	174
Пористость, мл/мин	4100	610	210	65	65
Воздухопроницаемость (Герлей), сек	3	20	60	170	190

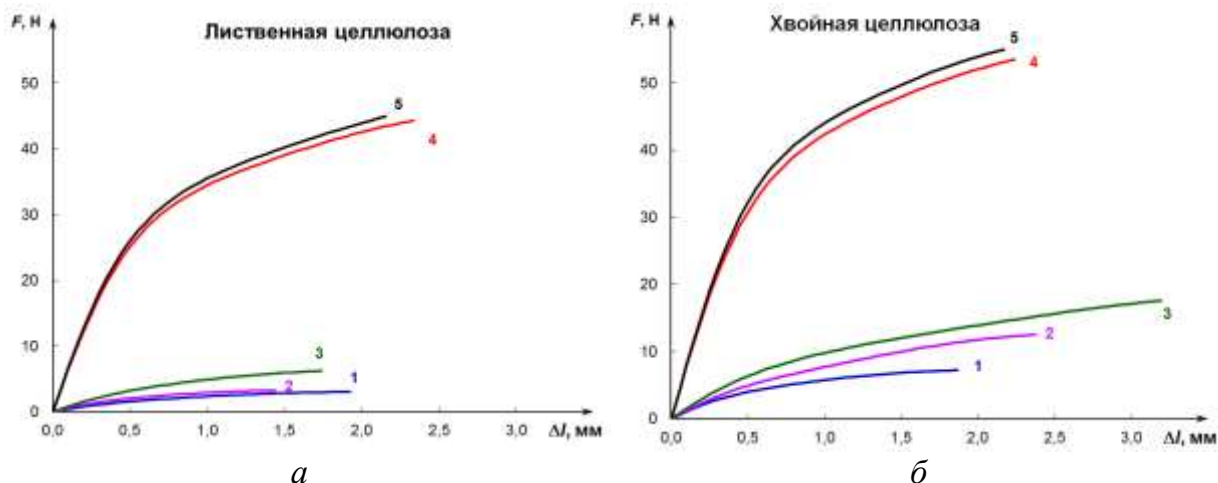


Рис. 3. Кривые нагрузка-удлинение для лиофильно высушенных образцов беле-ной сульфатной целлюлозы, отобранных на различных этапах изготовления: а – лиственной; б – хвойной; обозначения в табл.1.

#### Выводы.

Метод криофиксации и лиофильного высушивания позволяет получить реальную информацию о состоянии волокон в структуре материала и представляется перспективным инструментом для изучения формирования структуры целлюлозного волокнистого материала в процессе сушки;

Механическое поведение лиофильно высушенных образцов, отобранных на различных этапах изготовления бумаги, у которых исключен процесс образования водородных межволоконных связей, соответствует поведению влажных образцов, что подтверждает базовую роль межволоконных связей для прочности бумажного листа.

Метод позволяет исключить влияние на прочность бумаги межволоконных сил связи и измерить составляющую сил механического трения.

<sup>1</sup>Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России

<sup>2</sup>Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России

#### Список литературы

1. Isabelle Duchesne and Geoffrey Daniel. The ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods – a review / Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol. 14 no. 2/1999. P.129-139.



2. Казаков Я.В., Комаров В.И. Математическая обработка кривых зависимости "напряжение-деформация", полученных при испытании целлюлозно-бумажных материалов на растяжение / Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн., 1995. №1. С.109-114.

3. Казаков Я.В., Концевая В.И. Влияние условий формования на структуру лабораторных анизотропных образцов целлюлозно-бумажных материалов / В сб. «Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрокартонной продукции. Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП»: Материалы и доклады 14-й Междун. науч-техн. конфер. 23-24 мая 2013 г. Караваево. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2013. с.144-149.

4. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её в бумагу, методы испытаний). / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.

5. Рыков Д.Д., Казаков Я.В., Хромцова Р.Г. Формирование вязкоупругости целлюлозно-бумажных материалов в процессе сушки / Северные территории России: проблемы и перспективы развития. Материалы всерос. конф. с междун. участием. 23-26 июня 2008. Архангельск: ИЭПС УрО РАН. С.1159-1162.

6. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.

7. Чухчин Д.Г., Варакин Е.А., Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Смирнов Е.В., Белых Е.А.. Исследование суспензий целлюлозных волокон методом электронной микроскопии / В сб. «Физикохимия растительных полимеров» Материалы V междун. конфер. 8-11 июля 2013 г. Архангельск, Ин-т экол. Проблем Севера УрО РАН, 2013. с.46-50.



## КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ И КОГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОЛОКОН КАК ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.И. Дернов, Е.В. Дьякова, А.В. Гурьев, Н.В. Красикова**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*С помощью прибора Pulmac Zero-Span 1000 определены базовые характеристики целлюлозных волокон, такие как их прочность непосредственно в структуре материала, геометрический размер и степень межволоконных взаимодействий. Выполнено комплексное исследование с целью установления взаимосвязей данных характеристик с химическим составом полуфабриката и его физико-механическими свойствами в реальном технологическом процессе получения лиственной беленой целлюлозы. Следовательно, в первом приближении решена задача контроля изменения и формирования свойств полуфабриката при его прохождении по технологической цепочке.*

## COMPREHENSIVE EVALUATION OF FIBER STRENGTH AND COHESIVENESS AS AN ELEMENT STRUCTURE OF CELLULOSE MATERIALS

**A.I. Dernov, E.V. Dyakova, A.V. Guriev, N.V. Krasikova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*Basic characteristics of cellulose fibers such as the strength of the material directly into the structure, the size and geometry interfiber interactions were defined by Pulmac Zero-Span 1000. This comprehensive study was performed to determine the correlation of these characteristics with the chemical composition of the semi-finished product and its physical and mechanical properties in a real technological process of bleached hardwood pulp. Therefore, in first approximation, the problem of changes control and properties formation of semi-finished products going through technology process was solved.*

Полный текст работы будет опубликован в ИВУЗ. Лесной журнал, 2013, № 6





## ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ НА БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

А.П. Трейманис<sup>1</sup>, Е.В. Новожилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии древесины, Латвия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*Адсорбция гемицеллюлоз приводит к увеличению выхода и улучшению бумагообразующих свойств сульфатной и сульфитной целлюлозы. В присутствии гемицеллюлоз ускоряется размол целлюлозы. Расположение сорбированных гемицеллюлоз на поверхности целлюлозных волокон приводит к улучшению связеобразования в листе бумаги и повышению показателей механической прочности.*

## EFFECT OF ADSORBED HEMICELLULOSES ON PAPERMAKING PROPERTIES OF CELLULOSE PULP FIBERS

A.P. Treimanis<sup>1</sup>, E.V. Novozhylov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Wood Chemistry, Latvia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*Hemicelluloses adsorption on pulp fibers provides a yield gain and enhancement of papermaking properties of both kraft and sulphite pulp. The presence of hemicelluloses accelerates pulp refining process. Location of adsorbed hemicelluloses on the pulp fiber surface leads to improvement of inter-fiber bonding within the paper sheet and corresponding increase of pulp mechanical properties.*

Явление адсорбции гемицеллюлоз (ГЦ) на целлюлозные волокна известно давно, первые упоминания о нем относятся к 30-ым годам XX века, когда при размолу целлюлозы в присутствии ксилана наблюдалось увеличение содержания его в бумаге на 2–3% [1]. Адсорбция ГЦ на целлюлозу в процессе сульфатной варки впервые была обнаружена шведскими учеными Ильнером и Энстремом в 1956 году [2]. Сорбция ксилана происходит и при других щелочных способах варки [3-5]. Целлюлоза способна сорбировать гемицеллюлозы в процессе отбеливания [6], при холодном облагораживании [7]. Таким образом, при контакте целлюлозы с растворами ГЦ практически всегда происходит их сорбция на целлюлозных волокнах. К сорбированным относят те ГЦ, которые сохранились на волокнах после промывки горячей водой.

Неоднократно предпринимались попытки использовать адсорбцию ГЦ целлюлозой в практических целях для повышения ее выхода [4,6,8,9]. Предложен ряд способов, которые можно разделить на несколько групп:



- способы, основанные на адсорбции ГЦ на целлюлозу в процессе варки и в конце ее;

- способы, основанные на адсорбции ГЦ на волокна после варки;

- способы, основанные на адсорбции ГЦ при размоле целлюлозы;

- способы, основанные на адсорбции ГЦ на размолотую целлюлозу.

Максимальное увеличение выхода в лучших из предложенных способов составило 3–4 % от целлюлозы. Снижает выход десорбция ГЦ при размоле целлюлозы.

Адсорбция ксилана на целлюлозу в процессе сульфатной варки хорошо изучена. Закономерности поведения углеводов древесины в условиях щелочной варки приводят к тому, что после удаления основной части нецеллюлозных компонентов на поверхности целлюлозных волокон и в субмикроскопических капиллярах их клеточных стенок происходит адсорбция растворенного ксилана. Таким образом, сульфатная целлюлоза изначально содержит сорбированный ксилан, наличие которого приводит к повышению ее выхода и улучшению показателей прочности. Попытки усилить переосаждение ксилана подкислением щелока в конце варки особого эффекта не дали.

Для реализации трех других вариантов в качестве источника ГЦ предлагались различные препараты ксиланов и маннанов, выделенные из древесины и соломы однолетних растений, волокнистых полуфабрикатов, отходов сельского хозяйства, процессных вод и отработанных щелоков [10], а также арабиногалактан древесины лиственницы. Большинство этих ГЦ претерпели те или иные изменения в ходе варки, отбели и при выделении, например, могли быть частично или полностью удалены ацетильные группы, боковые заместители, стала ниже степень полимеризации (СП). Получены химически модифицированные ГЦ, в частности препараты катионных ГЦ и карбоксиметилгемицеллюлоз с различной степенью замещения, которые обладали высокой сорбционной способностью [11].

Способы, основанные на адсорбции ГЦ на волокна после варки, также изучались очень широко. В качестве сорбентов использовались различные виды целлюлозы, но наибольший практический интерес представляют древесные сульфатная и сульфитная целлюлозы. Лучше сорбируют ГЦ влажные не подвергавшиеся сушке волокна, имеющие активную поверхность и развитую капиллярную структуру. Установлено образование водородных связей между полярными группами ГЦ и целлюлозы, обнаружено явление упорядоченности (кристаллизации) ксилана в процессе сорбции.



Методом химического отслаивания показано, что часть сорбированных ГЦ располагается на внешней поверхности волокон, а часть проникает в толщу клеточной стенки, что обеспечивает более высокую устойчивость этих ГЦ к десорбции при химическом и механическом воздействии.

Адсорбция ГЦ при размоле целлюлозы имеет свои особенности. Размол целлюлозы, приводящий к увеличению содержания крупных субмикроскопических капилляров в клеточных стенках волокон, способствует сорбции ГЦ. Однако их адсорбция проходит одновременно с процессом сильного механического воздействия, вызывающего отслоение поверхностных слоев волокон. Это приводит к тому, что на волокнах остаются только прочно связанные ГЦ. Их значительно меньше, чем при сорбции в стационарных условиях, но даже небольшого количества таких ГЦ достаточно, чтобы ускорить размол и увеличить показатели механической прочности целлюлозы. Следует иметь в виду, что часть растворенных ГЦ может быть удержана размолотыми волокнами при отливе листа бумаги.

Способы, основанные на сорбции ГЦ на размолотую целлюлозу, предполагают добавление их в композицию бумажной массы и осаждение на волокна в присутствии химикатов. В этом варианте удержание ГЦ и повышение выхода больше, а улучшение прочности бумаги ниже, чем при введении ГЦ перед размолом целлюлозы.

Для повышения показателей механической прочности бумажного листа необходимы ГЦ с высокой СП. Этому требованию отвечает ксилан, содержащийся в щелоке после холодного облагораживания и отжимном щелоке вискозных фабрик [10]. ГЦ, выделенные из технической целлюлозы и отходов сельского хозяйства, также имеют высокую СП [9,10].

В качестве источника ГЦ предложено использовать отработанный нейтрально-сульфитный щелок (НСЩ) после варки полуцеллюлозы [6]. Гемилцеллюлозы НСЩ имеют СП около 100, без предварительной подготовки хорошо сорбируются целлюлозными волокнами. Небеленая сульфатная хвойная целлюлоза обладает высокими показателями прочности, в том числе за счет сорбированного при варке ксилана. Тем не менее, после сорбции ГЦ из НСЩ и размола до 60 °ШР ее показатели по сравнению с исходной целлюлозой стали выше: разрывная длина – на 11 %, сопротивление продавливанию – на 4,5 % (табл. 1) [12].



Таблица 1. Влияние обработки НСЦ на выход и показатели небеленой сульфатной хвойной целлюлозы

Образец целлюлозы	Выход, %	Массовая доля пентозанов, %	Число Каппа	Разрывная длина, м	Индекс продавливания, кПа·м <sup>2</sup> /г
Контроль (без обработки)	100,0	8,6	27,0	10000	6,25
Образец после обработки НСЦ	104,2	11,9	29,4	11000	6,53

Высокий относительный прирост показателей наблюдается у сульфитной целлюлозы, отчасти из-за более низкой исходной прочности по сравнению с сульфатной целлюлозой, отчасти из-за лучшей сорбции ГЦ. При степени помола 25–30 °ШР модифицированная небеленая сульфитная целлюлоза может иметь показатели механической прочности выше, чем исходная сульфитная целлюлоза при степени помола 60 °ШР. Небеленая сульфитная целлюлоза с высоким содержанием сорбированного ксилана рекомендована для изготовления подпергамента [13].

Установлено, что основная часть сорбированных ГЦ устойчива при отбелке и размоле и обеспечивает значительное улучшение бумагообразующих свойств модифицированной сульфитной целлюлозы (табл. 2). Десорбция ксилана при размоле составляла 13 % от общего количества сорбированных ГЦ [6].

Таблица 2. Показатели хвойной беленой сульфитной целлюлозы

Вид целлюлозы	Белизна, %	Выход, %	Массовая доля пентозанов, %		Размол до 30°ШР, мин	Разрывная длина, м	Излом, ч.д.п.
			в целлюлозе	в отливке			
Обычная	87,2	87,2	3,7	3,7	16	5520	1205
Модифицированная	87,0	87,0	6,0	5,7	13	6260	1654

Перспективно использование сорбции ГЦ для повышения выхода и улучшения качества небеленой сульфатной лиственничной целлюлозы [14], волокна которой активно сорбируют ГЦ при содержании остаточного лигнина 3–17 %. Обычная сульфатная лиственничная целлюлоза с содер-



жанием лигнина 7 % имела выход 45,0 % от древесины, разрывную длину 7600 м и сопротивление продавливанию 470 кПа. Выход модифицированной целлюлозы с содержанием лигнина 13,7 % после обработки НСЦ был равен 52,8 %, а разрывная длина и сопротивление продавливанию составляли соответственно 8500 м и 490 кПа.

В целом влияние сорбированных ГЦ проявляется одинаково: сокращается продолжительность размола целлюлозы, возрастают такие показатели как разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление излому, в то же время снижается сопротивление раздиранию. Получение более плотного бумажного листа и снижение воздухопроницаемости объясняется образованием дополнительного количества межволоконных сил связи за счет сорбированных ГЦ. При их наличии улучшаются такие бумагообразующие свойства волокон как способность к проклейке и способность к удержанию наполнителей.

Таким образом, целлюлозные волокна, содержащие сорбированные ГЦ, обладают улучшенными бумагообразующими свойствами и могут эффективно использоваться для изготовления различных видов бумаги и картона.

#### Список литературы

1. Obermans N.E. A study of the effect of hemicelluloses on beating and strength of pulps // Paper Trade J. 1936. Vol. 103. № 7. P. 83-91.
2. Yllner S., Enstrom B. Studies of the adsorption of xylan on celluloses fibres during the sulphate cook. Part I. // Svensk papperstidn. 1956. a.59. № 6. P. 229-232.
3. Клевинская В.Я., Трейманис А.П., Громов В.С. Сорбция целлюлозой гемицеллюлоз и лигнина из щелоков полисульфидной варки сосны // Химия древесины. 1983. №1. С. 44-47.
4. Назаренко Т.В., Непенин Ю.Н. Растворение и адсорбция пентозанов в процессе щелочной варки древесины березы // Хим. переработка древесины. 1969. № 10. С. 6-7.
5. Громов В.С., Трейманис А.П., Каткевич Ю.Ю. Сорбция целлюлозой ксилана из натронных щелоков // Cellul. Chem. and Techn. 1972. Vol. 6. P. 239-248.
6. Новожилов Е.В. Изучение сорбции гемицеллюлоз моносulфитного щелока технической целлюлозой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л, 1979. 22 с.
7. Добрынин, Н.А., Зарудская О.Л., Гришина Т.А. и др. Отбелка целлюлозы с использованием щелочных растворов после холодного облагораживания // Хим. переработка древесины. 1969. № 10. С. 6-7.
8. Трейманис А.П. Возможности повышения выхода целлюлозы за счет сохранения гемицеллюлоз. Обзор литературы. // Изв. АН Латв. ССР. 1968. №10. С. 93-101.



9. Перекальский Н.П., Филатенков В.Ф. Влияние гемицеллюлоз на процесс размола и свойства бумаги: обзор. – М: ЦНИИТИ бум. и деревообработ. пром-сти. 1962. 36 с.

10. Puls J., Saake B. Industrially Isolated Hemicelluloses // In hemicelluloses: Science and technology. American Chemical Society. 2003. Chapter 2. P. 24-37.

11. Ren J.-L., Peng F., Sun R.-C., Kennedy J. Influence of hemicellulosic derivatives on the sulfate kraft pulp strength // Carbohyd. Polymers. 2009. Vol. 75. P.338-342.

12. Новожилов Е.В., Суханова Г.П. Влияние экстрактивных веществ нейтрально-сульфитного щелока на свойства хвойной небеленой целлюлозы // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. 2012. № 3/327. С.107-114.

13. Клевинская В.Я., Трейманис А.П., Громов В.С. Повышение содержания пентозанов в сульфитной целлюлозе за счет сорбции гемицеллюлоз из экстрактов растительного сырья // Химия древесины. 1985. №3. С.82-86.

14. Суханова Г.П., Новожилов Е.В., Богомолов Б.Д. Получение высокопрочной целлюлозы из древесины лиственницы // Бум. пром-сть. № 10. 1989. С.9.



## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОБЪЁМНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ МАКРОСТРУКТУРЫ БУМАГИ

**В.В. Абрамова<sup>1</sup>, А.В. Гурьев<sup>2</sup>, А.И. Попов<sup>2</sup>, А.В. Рудалёв<sup>2</sup>, А.А. Тюпин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Управляющая компания «Объединенные Бумажные Фабрики», Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*Представлены результаты исследований равномерности формирования бумажного полотна с использованием разработанной авторами программы для визуального объемного анализа данных, полученных методом оптического сканирования промышленных образцов бумаги разных Российских производителей.*

## THEORETICAL BASES AND PRACTICAL REALIZATION OF VOLUME MODELLING OF PAPER MACROSTRUCTURE UNIFORMITY

**V. Abramova<sup>1</sup>, A. Guriev<sup>2</sup>, A. Popov<sup>2</sup>, A. Rudalyov<sup>2</sup>, A. Tyupin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Open Company "Management company "Incorporated Paper-mills", Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*Results of researches of paper web formation uniformity with use of the program developed by authors for the visual surround analysis of the data obtained by optical scanning of industrial paper samples of different Russian producers are presented.*

Развитие приборного и методического обеспечения исследований на основе современных, в том числе, информационных технологий, позволяет реализовать комплексный подход к анализу равномерности формирования макроструктуры целлюлозно-бумажных материалов. При этом методика качественной и количественной оценки равномерности макроструктуры сводится к двум основным составляющим.

Первая из них – получение достоверной измерительной информации о распределении элементов структуры целлюлозного материала в плоскости (реже – в объеме) листа. С этой целью используются разнообразные физические принципы и способы измерений, преимущественно базирующиеся на применении различных источников излучения в широких волновых и энергетических диапазонах: рентгенография, электронография, ИК-спектроскопия, электронная и оптическая микроскопия, ЯМР-спектроскопия, двойное лучепреломление, акустические и диэлектрические измерения, гравиметрия и др.

Отдельным и наиболее востребованным в настоящее время способом получения измерительной информации о равномерности распределения



параметров структуры является оптическое сканирование бумаги и картона в проходящем свете в видимой области излучения, сущность которого заключается в фиксировании фотометрических колебаний светопрозрачности материала. Данный способ не требует предварительной подготовки образцов, отличается простотой приборного оформления и минимальными затратами, высокой скоростью получения данных, возможностью их преобразования в разнообразные графические форматы.

Вторая необходимая составляющая – визуализация измерительной информации, ее компьютерная обработка, расчет параметров распределения элементов макроструктуры материала, а также представление результатов анализа в удобной и наглядной электронной форме. При этом одновременно нивелируется основной методический недостаток оптического сканирования, обусловленный тем, что численные значения колебаний светопрозрачности зависят не только от распределения массы элементов в структуре материала, но и от наличия и расположения красящих компонентов. Влияние последних можно учесть при компьютерной обработке.

Реализация указанных задач возможна только при использовании современных программных средств и алгоритмов в совокупности с учетом технологических аспектов производства различных видов бумаги и картона.

Таким образом, моделирование равномерности формирования макроструктуры целлюлозно-бумажных материалов возможно на основе междисциплинарных исследований в области технологии производства продукции, информационных технологий и математических методов. Получение количественных зависимостей, связывающих характеристики структуры бумаги с её физико-механическими и потребительскими свойствами является актуальной задачей, востребованной как исследователями, так и производителями.

Ранее [1] были разработаны и апробированы методика оценки равномерности формирования макроструктуры целлюлозно-бумажных материалов и программное обеспечение для комплексной обработки данных, регистрируемых с помощью оптического сканирования в проходящем свете. Предложенный способ позволил проводить качественное и количественное сопоставление равномерности макроструктуры бумаги и картона, полученных в различных технологических условиях, исследовать неоднородность просвета по любой заданной линии сканирования в двумерной системе координат, оценивать структурно-размерные характеристики





флоккул и их анизотропию. В настоящее время программное обеспечение защищено Свидетельством, как результат интеллектуальной деятельности.

Следующим этапом стала разработка программы *PaperForming* для 3-D визуализации и компьютерного анализа результатов, получаемых методом оптического сканирования. Входными данными для программы являются электронные изображения исследуемых образцов бумаги или картона, а также их числовые и текстовые параметры. Основной компонент выводимого изображения – трехмерная поверхность, показывающая яркость различных областей образца. При отображении поверхности доступны несколько цветовых схем. Осуществляется ряд дополнительных построений, позволяющих визуальнo оценить среднее значение яркости, выбросы яркости, а также сопоставить яркость и толщину образца. Имеется возможность сохранения полученного изображения в файл. Кроме того, программа позволяет связывать числовые и текстовые параметры с фотографиями образцов путем ведения локальной базы данных. Программа может применяться для визуального анализа качества продукции ЦБП, а также в научно-исследовательских целях.

На рис. 1 показан графический интерфейс программы *PaperForming*. Основную часть окна занимает область визуализации данных, в которой выводятся трехмерные изображения. Верхняя панель предназначена для открытия и сохранения файлов, а также для задания настроек выводимых изображений. В правой части окна расположена область, служащая для отображения и редактирования параметров качества формирования макро-структуры анализируемого материала.

Основной функцией программы является построение трехмерных поверхностей, показывающих яркости различных областей исследуемых образцов бумаги. Фотографии образцов, полученные методом оптического сканирования на фотосканере (в данных исследованиях – HP Scanjet G2710), подаются на вход программы. При этом поддерживаются различные растровые форматы, включая PNG и JPEG. При необходимости пользователь может осуществлять ряд дополнительных построений, позволяющих визуальнo оценить среднее значение яркости, выбросы яркости, а также сопоставить яркость и толщину образца. При отображении поверхности доступны несколько цветовых схем: «цветная» (в которой цвет зависит от уровня яркости, наиболее наглядная при отображении на экране компьютера), «исходное изображение» (для сопоставления фотографии с поверхностью) и «черно-белая» (полезна при подготовке изображений к



публикации в печатных изданиях). При помощи мыши поверхность можно отдалять, приближать и вращать. Также можно выбрать один из видов – сбоку, сверху и снизу (кнопки «1», «2», «3»).

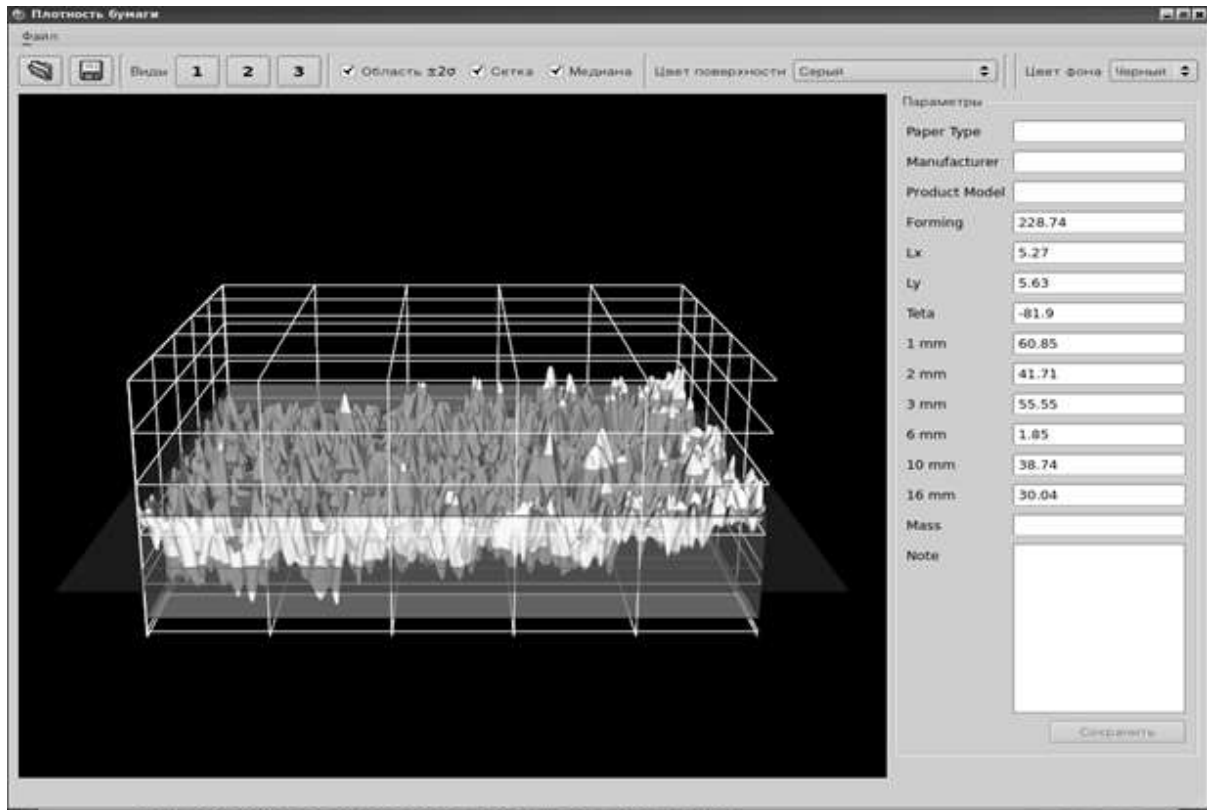


Рис.1. Графический интерфейс программы *PaperForming*

Другая функция программы – связывание параметров качества с фотографиями образцов путем ведения локальной базы данных. Поддерживаются числовые (индекс формования, масса и др.) и строковые (производитель, модель и др.) типы параметров. Имеется также текстовое поле «заметка» для ввода неструктурированных данных. Вместе с изображениями на вход программе могут подаваться текстовые файлы со значениями параметров. Так реализована интеграция программы с данными анализатора формования РТИ. Логика работы программы при этом следующая. Пользователь открывает файл, и если в одной с файлом папке содержится текстовый файл с таким же именем, как у графического, то осуществляется попытка чтения значений параметров. В случае успеха и при условии, что с данным изображением еще не связана ни одна запись в базе данных, значения параметров попадают в базу. При этом сами изображения в базе данных не хранятся. Вместо этого для идентификации изображений используются их контрольные суммы.



На рис. 2 проиллюстрированы примеры анализа равномерности макроструктуры бумаги, полученные с использованием оптического сканирования и последующей обработки в *PaperForming*.

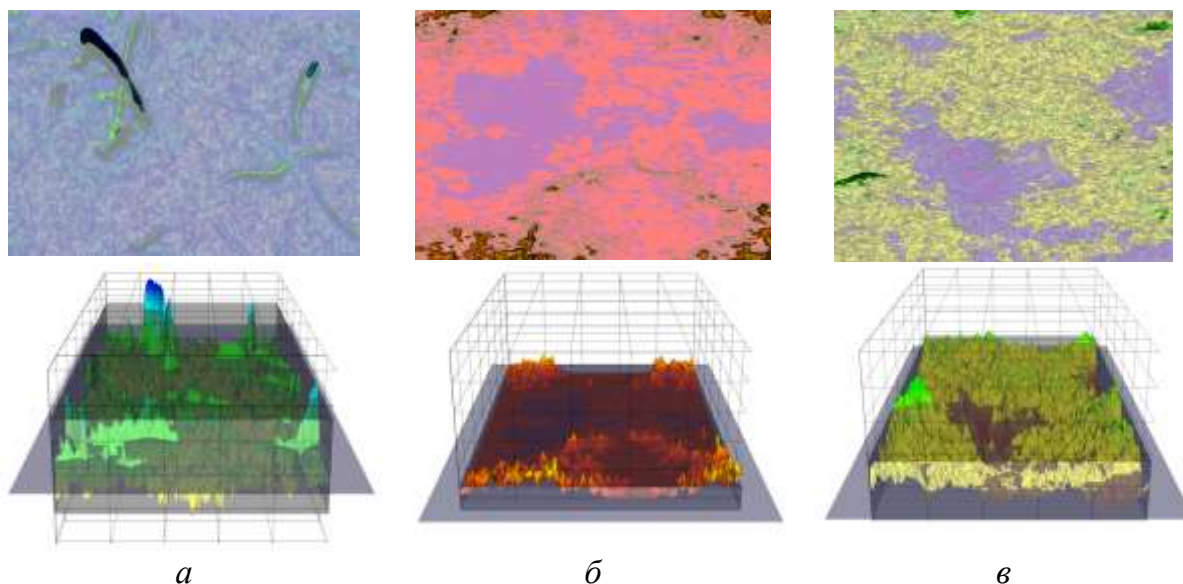


Рис. 2. Изображения образцов бумаги, полученные на фотосканере (в верхней части рисунка) и обработанные в *PaperForming* (в нижней части): *а* – масса 90 г/м<sup>2</sup>, степень помола 14 °ШР; *б* – масса 60 г/м<sup>2</sup>, степень помола 22 °ШР; *в* – масса 90 г/м<sup>2</sup>, степень помола 22 °ШР, добавка флокулянта 2 кг/т

При разработке программы были использованы современные инструментальные средства. Так, для написания кода использован язык программирования C++, графический интерфейс пользователя разработан на основе классов библиотеки Qt [2], а построение трехмерных изображений, подготовка данных (например, сглаживающая фильтрация) выполняется с помощью библиотеки VTK [3]. Перечисленные инструменты, как и само приложение, являются свободными и кроссплатформенными.

### Список литературы

1. Абрамова В.В., Гурьев А.В., Казаков Я.В. Оценка равномерности формирования дисперсно-изотропной макроструктуры бумажного листа в двухмерной системе координат. / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. №5. с.50-53.
2. Qt Project URL: <http://qt-project.org/> (дата обращения: 22.06.2012).
3. VTK – The Visualization Toolkit URL: <http://www.vtk.org/> (дата обращения: 22.06.2012).



## ОЦЕНКА ВПИТЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ БУМАГИ ПО EMTEC HVL C 02

**Г.Е. Иванов, Е.В. Куркова, К.С. Архипов**

*Научно-исследовательский институт – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Гознак», Москва, Россия*

*Описано использование прибора Emtec HVL C 02 для оценки впитывающих свойств бумаги. Изучен механизм впитывания масла в бумагу, кинетические кривые впитывания, выполнен их анализ. Дана оценка жиростойкости бумажного материала. Приведены примеры использования прибора Emtec HVL C 02 для оценки барьерных свойств и решения технологических задач.*

## ASSESSMENT ABSORBING PROPERTIES OF PAPER ON EMTEC HVL C 02

**G.E. Ivanov, E.V. Kurkova, K.S. Arkhipov**

*Research Institute – Branch Office of the Federal State Unitary Enterprise “Goznak”,  
Moscow, Russia*

*Emtec HVL C 02 device use for test of paper absorbtivity is described. The mechanism of absorption of oil in paper, kinetic curves of absorption, and their analysis was studied. Test of paper material for resistance to fat is given. Examples of use of the Emtec HVL C 02 device for tests of barrier properties and solutions of technological problems are given.*

Испытание бумаги традиционными методами (ГОСТ, ISO, DIN) не гарантирует её успешное поведение при переработке. Все происходит от того, что время контакта испытуемого образца с процессными средами значительно меньше, чем при стандартных испытаниях, принимающих за результат интегральную величину показателя.

Система ультразвуковой динамической оценки взаимодействия бумаги с вязкими жидкостями «Emtec PDA.C 02 (модуль HVL)» – далее «Emtec» – позволяет получить информацию о взаимодействии бумаги и масла в динамическом режиме.

Сущность работы Emtec основана на измерении интенсивности ультразвукового сигнала, проходящего через бумагу, контактирующую с высоковязкой жидкостью (в данном случае – с касторовым маслом, аналогом связующего печатной краски).

Если бумага хорошо впитывает масло, то поглощение ультразвукового излучения растёт, а интенсивность сигнала снижается. Для иллюстрации возможностей прибора были проведены параллельные испытания бумаги офсетной (хорошие впитывающие свойства) и бумаги силиконизиро-



ванной (отсутствие впитывания). Результаты испытаний представлены на рис. 1 и 2.

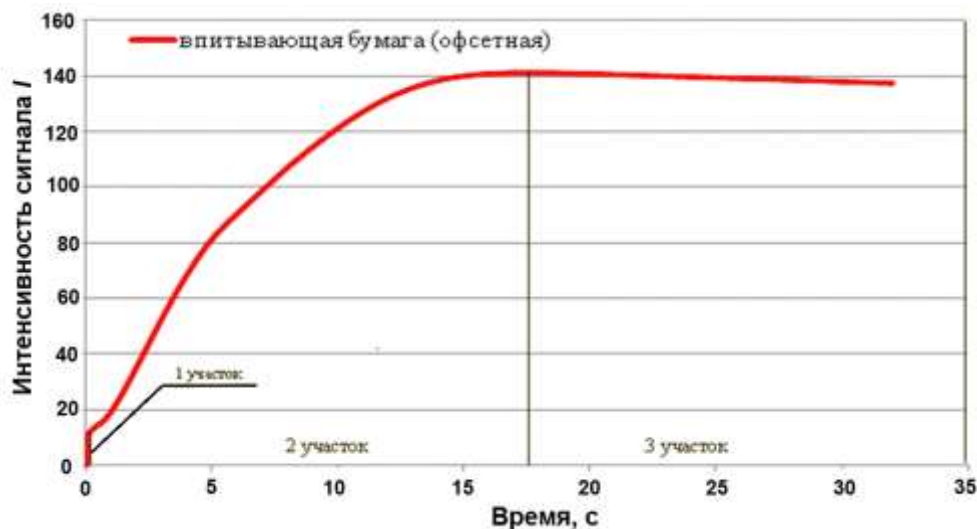


Рис.1. Впитывание масла по ЕМТЕС для бумаги офсетной

Полученную кривую (рис. 1) можно условно разделить на три участка. Первый участок – смачивание бумаги; для него свойственно быстрый подъем интенсивности ультразвукового сигнала (от 0 до  $\geq 10$ ) на коротком временном промежутке – не более 1 секунды. Второй участок – непосредственно впитывание – отражает взаимодействие масла с пористой структурой бумажного полотна. Для офсетной бумаги он характеризуется плавным набором высоты кривой до максимума. Точка перегиба – насыщение капиллярно-пористой структуры бумаги маслом. Высоту пика можно считать косвенной характеристикой пористости бумажного полотна, а тангенс угла наклона кривой – скорости впитывания. Время, соответствующее точке перегиба кинетической кривой, прямо характеризует жиростойкость данного образца бумаги.

Для образца силиконизированной бумаги характерно отсутствие смачивания и впитывания бумаги маслом (слияние 1 и 2 участков на кривой), а также низкая скорость впитывания. При этом следует отметить высокое значение ультразвукового сигнала и отсутствие точки перегиба на кривой. Так как насыщения бумаги маслом не происходит, кривая впитывания для бумаги силиконизированной стремится к бесконечности (рис. 2).

Таким образом, оценивая динамику впитывающих свойств бумаги по Emtec, можно говорить о её потенциальных печатных свойствах и, в первую очередь, скорости впитывания компонентов печатной краски. Хорошее смачивание поверхности бумаги и быстрое впитывание масла ка-



пиллярно-пористой структурой бумажного листа приводит к оптимальному закреплению печатной краски.

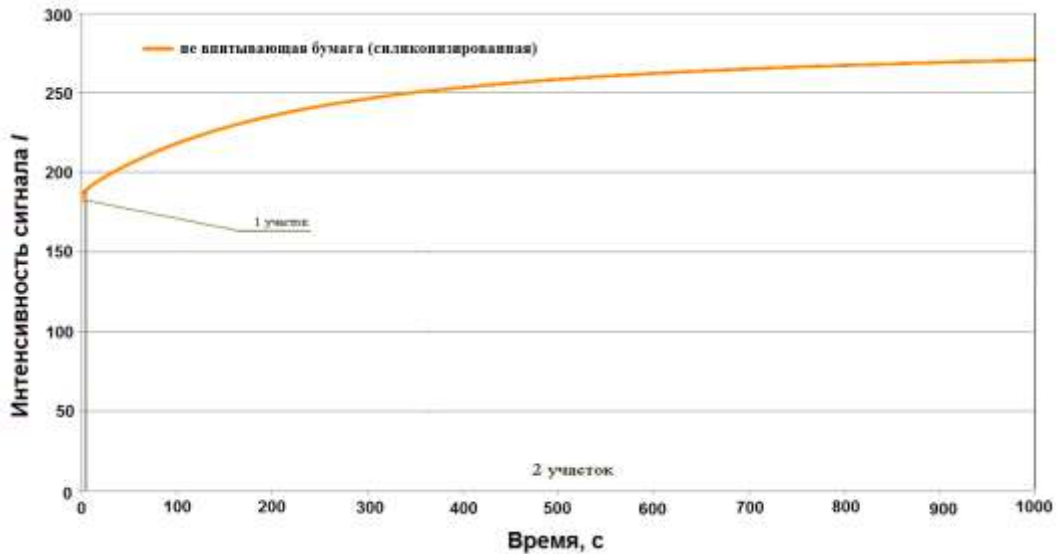


Рис.2. Впитывание масла по ЕМТЕС для бумаги силиконизированной

Смена фирменного стиля и дизайна водяного знака на изделиях Сбербанка привело к проблемам отмарывания печатной краски в стопе. Для выявления причин этого были сняты кинетические кривые по Emtec для бумаги со старым и новым дизайном водяного знака (рис. 3). Как оказалось, модификация водяного знака привела к общему увеличению плотности бумажного полотна, и, особенно, участков с темными элементами водяного знака. Впитывание краски на них было затруднено.

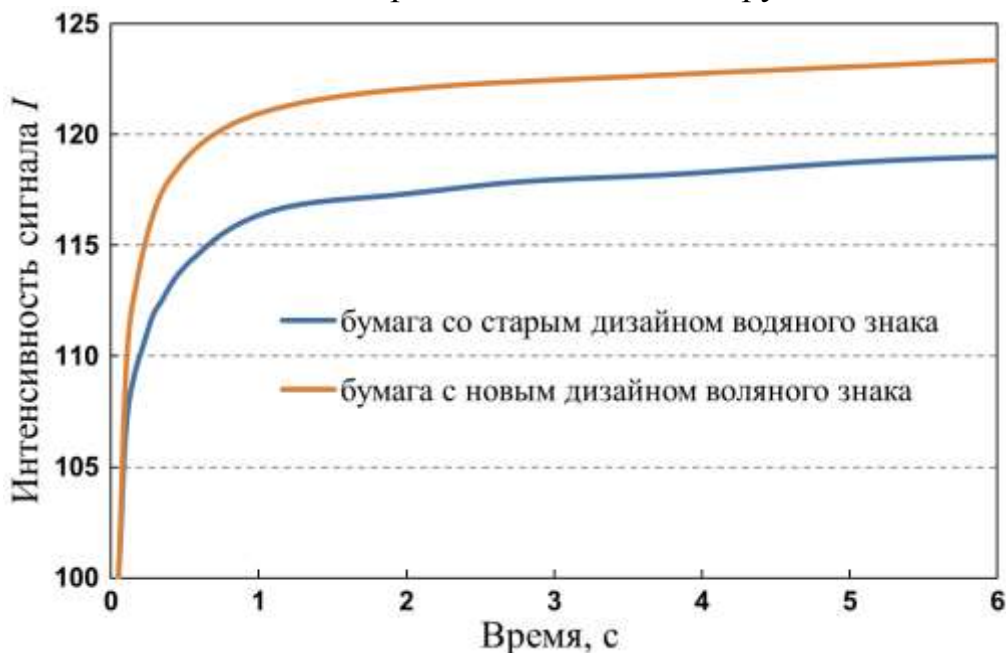


Рис. 3. Впитывание масла по Emtec бумагой для изделий Сбербанка



Комплекс мер, принятый впоследствии технологами по устранению различий в плотности между основным полем бумажного полотна и участками темного водяного знака, привел к нормализации печатного процесса и сохранению стандартного технологического цикла изготовления векселей Сбербанка.

Получение бумаги для документов с усиленными барьерными характеристиками – веяние времени. Испытания по Emtes позволили оценить время впитывания масла для такой бумаги в сравнении с тиражной (рис. 4). Последнее можно условно посчитать своеобразным тестом на длительность обращения банкнот, напечатанных на бумаге с барьерными свойствами. Перед испытаниями образцы были подвергнуты модельному износу. Полученные на рис. 4 данные показывают, что использование бумаги с барьерными свойствами позволяет значительно увеличить срок службы банкнот.

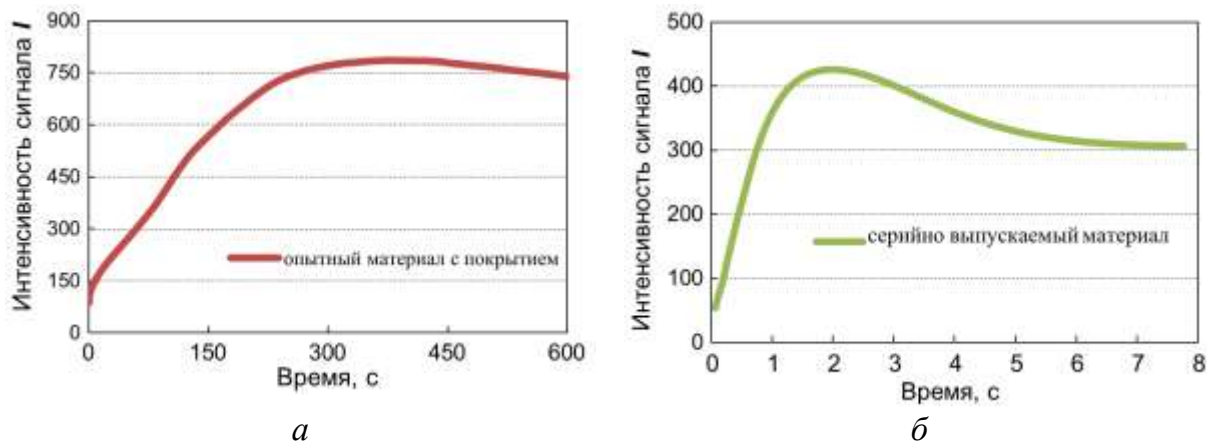


Рис. 4. Кинетические кривые впитывания по Emtes бумаги-основы для банкнот (после модельного износа)

Известно, что верхняя и сеточная стороны бумажного полотна различаются между собой не только по внешним признакам, но и по впитывающим свойствам. На рис. 5 и 6 представлены фотографии поверхности верхней и сеточной сторон бумажного полотна бумаги разных партий. Фотографии получены на аналитическом сканирующем микроскопе, оснащённом электронной пушкой с вольфрамовым термоэмиссионным катодом – «TESCAN Vega 3sem». Опции электронного микроскопа позволяют «представить» поверхность бумаги в режиме «разница плотностей» и увидеть распределение минерального наполнителя (здесь – двуокиси титана) в верхнем слое бумажного полотна.

На рис. 5 показано распределение наполнителя по верхней и сеточной сторонам бумаги разных партий с различным количеством минераль-



ного наполнителя (пример разносторонности). На рис.5, *а*, разница в количестве наполнителя есть; на рис. 5, *б*, распределение минерального наполнителя по сторонам бумаги почти равномерное.

Образцы бумаги этих же партий были испытаны с помощью прибора Emtek (рис.6).

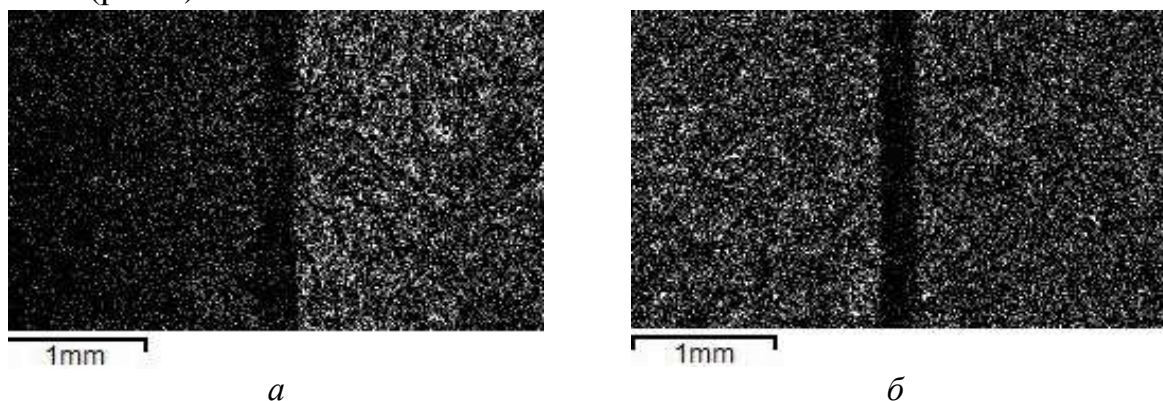


Рис. 5. Распределение минерального наполнителя по верхней и сеточной сторонам (сеточная отмечена стрелкой) бумаги разных партий («а» и «б»)

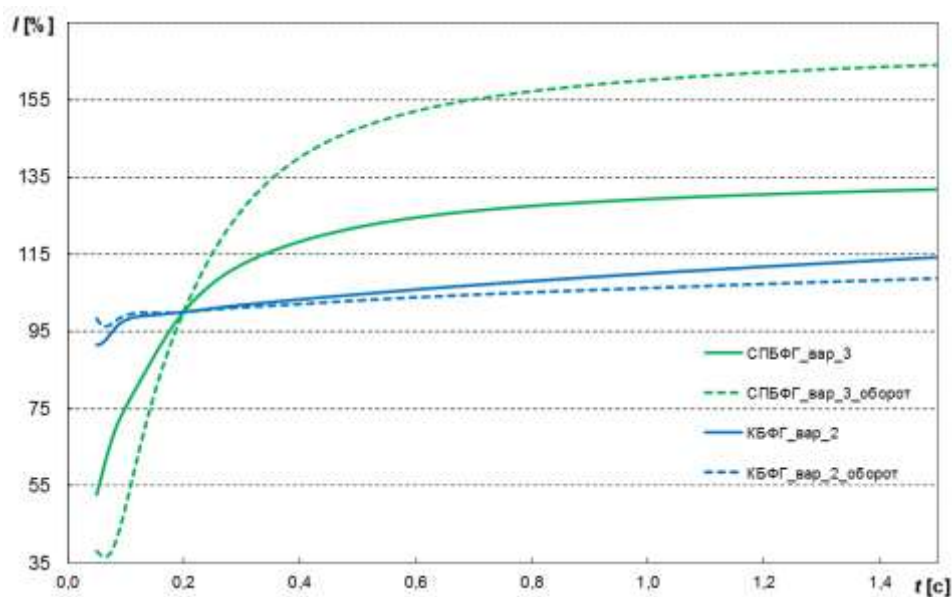


Рис. 6. Впитывание масла по сторонам бумажного листа у образцов грязестойкой бумаги разных партий по сторонам (верхняя/сеточная)

Как следует из полученных данных, распределение кривых впитывания масла хорошо коррелирует с показанными на рис. 5 результатами сканирования поверхности бумаги. Так, например, для образца с минимальной разницей в количестве наполнителя по лицевой и сеточной сторонам (рис. 5, *б*) испытание на впитываемость масла по ЕМТЕК (рис. 6, синие кривые) дает значимую корреляцию, фактически повторяя результат сканирования на «TESCAN Vega».





## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛОТНА БУМАГИ И ВИБРАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

**В.П. Сиваков, С.Н. Вихарев, А.В. Вураско, А.Д. Мешков**

*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия*

*Определены уравнения линейной регрессии и частоты колебаний технологических характеристик бумажного полотна. Установлено отклонение ряда измеренных технологических характеристик от нормативных значений. По анализу вибрации оборудования подачи массы определены источники колебаний технологических характеристик бумаги. Предложены рекомендации повышения качества бумаги.*

## INVESTIGATION OF TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE CANVAS PAPER AND VIBRATION EQUIPMENT TO ENSURE PRODUCT QUALITY

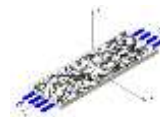
**V.P. Sivakov, S.N. Vikharev, A.V. Vurasko, A.D. Meskhov**

*Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russia*

*Defined equations of linear regression and the frequency of oscillations of the technological characteristics of the paper web. Set the deviation of a number of measured technological characteristics of the standard values. On the analysis of the vibration equipment for supply of the masses, the sources of fluctuations of technological characteristics of the paper. Recommendations improve the quality of the paper.*

Напуск бумажной массы на сеточный стол сопровождается относительными колебаниями напорного ящика, сеточного стола, грудного вала, сетки и потока массы. При движении на обезвоживающей части сеточного стола на свободной поверхности бумажной массы формируются продольные и поперечные волны, рис. 1.

Нижняя поверхность бумажной массы, располагающаяся на сетке, волн не имеет и копирует поверхность сетки. Обезвоживание бумажной массы на вакуумных ящиках, гауч-прессе, в прессовой части и последующих частях машины незначительно изменяет волнистость поверхности бумажного полотна, но полностью её не устраняет. Наличие образованных при формовании бумаги продольных и поперечных волн приводит к неравномерной массе квадратного метра бумаги, колебаниям разрывной длины, разрушающего усилия, абсолютного сопротивления раздиранию и других технологических характеристик. Кроме того на разрывную длину



более значительное влияние оказывает неравенство скоростей сетки и напуска бумажной массы из напорного ящика.

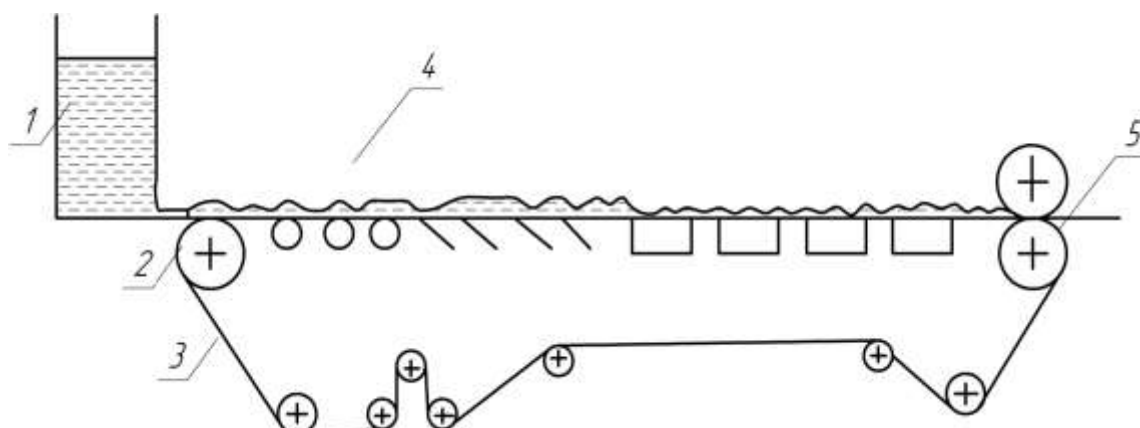


Рис. 1. Схема к обоснованию образования волнистости бумажного полотна: 1 – напорный ящик; 2 – грудной вал; 3 – сетка; 4 – бумажная масса; 5 – гауч-пресс

Для расчёта низкочастотных колебаний массы метра квадратного и других технологических характеристик. В режиме факторного эксперимента, исследованы полосы мешочной бумаги длиной 50 м и шириной 0,4 м, вырезанные из среднего рулона после продольно-резательного станка. Полосы бумаги размечались и разрезались на квадраты (образцы)  $0,4 \times 0,4 \text{ м}^2$ , последовательно нумеровались для фиксации местоположения в исходной полосе бумаги. Произведены измерения технологических характеристик образцов бумаги, определены точечные характеристики (средние арифметические значения и средние квадратические отклонения параметров) и уравнения линейной регрессии. Построены графики колебаний технологических характеристик за период наработки полос бумаги (рис. 2, 3).

Период времени изготовления обследуемых полос бумаги определялся по формуле

$$t_0 = \frac{L}{v} = \frac{l_0 m}{v}, \text{ с}$$

где  $L$  – натуральная длина обследуемой полосы бумаги, м;  $v$  – скорость бумаги на накате, м/с;  $l_0$  – длина обследуемой полосы бумаги, изображенная в масштабе на графиках, мм;  $m$  – масштаб уменьшения длины, м/мм

Масштаб определяется по формуле

$$m = L/l_0, \text{ м/мм}$$

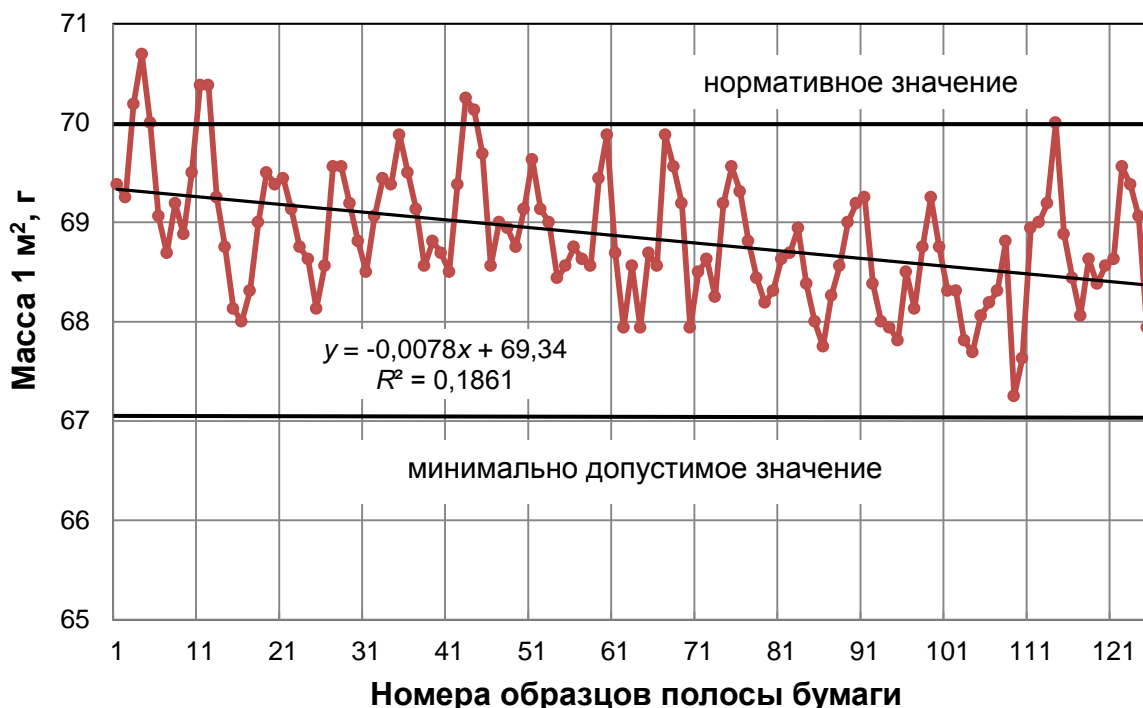


Рис. 2. График колебаний массы 1 м<sup>2</sup> за период наработки исследуемой полосы бумаги

Частоты вынужденных колебаний исследуемых параметров бумажного полотна определялись по формуле

$$f_i = \frac{v}{m \cdot l_i}, \quad i = \overline{1 \dots n}, \text{ Гц} \quad (1)$$

где  $l_i$  – длина выработанной бумаги за  $i$ -ый период колебаний исследуемого параметра, мм.

Низшие частоты колебаний массы метра квадратного бумаги определённые по (1) из рис. 2 равны:

$$f_1 = 0,8 \dots 1,0 \text{ Гц}; \quad f_2 = 1,7 \dots 1,9 \text{ Гц}; \quad f_3 = 3,5 \dots 3,7 \text{ Гц};$$

Из рис. 2 следует, что колебания массы метра квадратного бумаги происходят в интервале между минимально допустимым и нормальным значениями. Уравнение линейной регрессии показывает, что среднее значение массы метра квадратного исследованной полосы бумаги не стабильно.

Измерение разрывной длины образцов бумаги производилось в продольном и поперечном направлениях при установившемся режиме работы машины. Колебания разрывной длины образцов полотна бумаги обнаружены в спектре частот от 0,45 до 3,7 Гц, рис. 3. Результаты измерения технологических параметров бумаги приведены в табл. 1.



Таблица 1. Результаты измерений технологических параметров бумаги

Обследованный технологический параметр бумаги	Частота колебаний параметра в интервалах, Гц			Максимальное отклонение размера параметра от среднего, %
	0,45...1,0	1,01...2,4	2,41...4,0	
Масса квадратного метра бумаги	0,8...1,0			6
		1,7...1,4		4
			3,5...4,7	1,5
Разрывная длина в продольном направлении	0,45...0,49			0,8
	0,7...0,81			1,2
		1,3...1,5		0,6
			3,6...3,7	0,4
Разрывная длина в поперечном направлении	0,7...0,81			0,6
		1,3...1,4		0,2
			2,3...2,4	0,1
Абсолютное сопротивление раздиранью	0,8...0,97			Не исследовалось
		1,14		
		1,7...2,8		
			3,4	

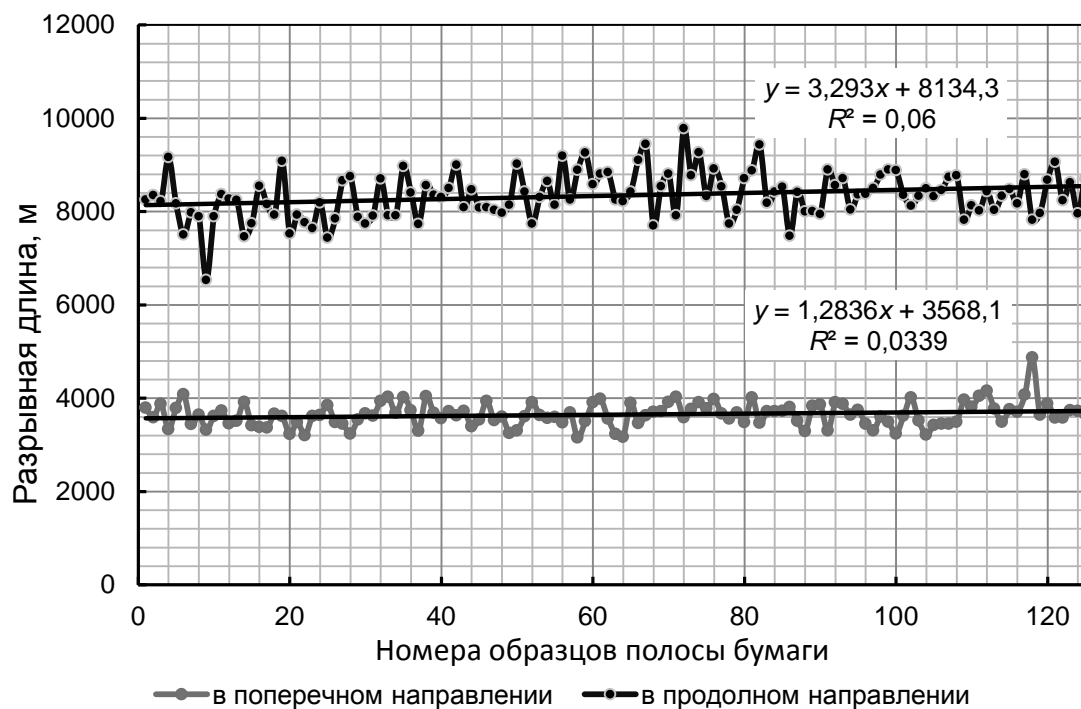


Рис. 3. Результаты измерения разрывной длины образцов полосы бумаги



Из рис. 3 следует, что разрывная длина бумаги в продольном направлении (3800 м) более чем в два раза ниже разрывной длины в поперечном направлении (7800 м). Это является основной причиной разрушения бумажных мешков при испытаниях и эксплуатации.

Для определения источников колебаний технологических параметров бумаги произведены измерения вибрации машин и оборудования масшоподводящей системы бумагоделательной машины. Измерения вибрации производились на установившемся режиме работы машины при выработке той же мешочной бумаги, технологические параметры которой были обследованы.

При измерении установлено, что низкочастотную вибрацию высокой интенсивности имеет корпус напорного ящика, губа напуска массы и грудной вал. Спектр среднеквадратических значений виброскорости губы напорного ящика в продольном направлении приведён на рис. 4.

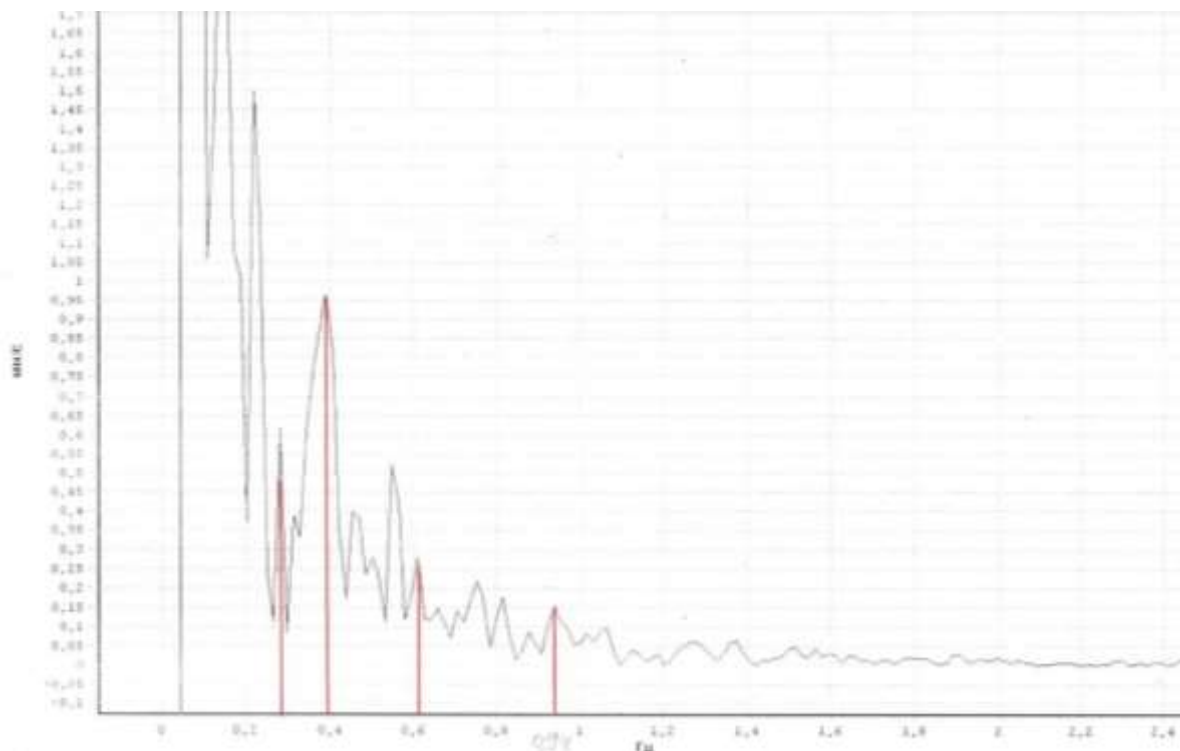


Рис. 4. Спектр вибрации губы напорного ящика в вертикальном направлении, при скорости машины 170 м/мин

Колебания губы на частотах 0,8...1,0 Гц равны, а на более низких частотах 0,2...0,3; 0,4...0,6 Гц кратны колебаниям массы метра квадратного бумаги и других технологических характеристик бумажного полотна. Губа напуска массы совершает колебания с амплитудами виброскорости 0,9...2,0 мм/с на частотах 0,2...0,4 Гц, что превышает допустимые уровни.



На основании исследований для повышения качества бумажного полотна рекомендовано усилить конструкцию напорного ящика, его крепление к фундаменту. Отремонтировать или заменить губу напорного ящика.

Для повышения разрывной длины бумаги в поперечном направлении следует установить механизм тряски сеточного стола и обеспечить равенство скоростей сетки и напуска бумажной массы.



## THE FORMABILITY OF PAPER-BASED MATERIALS: THE ROLE OF EXTENSIBILITY AND OTHER MECHANICAL PROPERTIES OF PAPER

**Alexey Vishtal and Elias Retulainen**

*VTT Technical Research Centre of Finland, P.O. Box 1603, Koivurannantie 1, 40100, Jyväskylä, Finland;*

*One major limiting factor for the paper-based packaging is the poor formability of paper materials. However, very little is known about formability. The major factors contributing to the formability of paper-based materials were studied in this work. Extensibility was identified as the crucial formability factor in the processes with the fixed blank, thus, combined approach to improve extensibility was suggested.*

## СПОСОБНОСТЬ К ФОРМОВАНИЮ БУМАГОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ВЛИЯНИЕ УДЛИНЕНИЯ ПРИ РАЗРЫВЕ И ДРУГИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ

**Алексей Вишталь, Элиас Ретулайнен**

*VTT Технический исследовательский центр Финляндии, А/Я 1603, Койвураннантте 1, 40100, Ювяскюля, Финляндия;*

*Одним из основных ограничивающих факторов для использования бумаги и картона в упаковочных материалах является их плохая способность к формованию. Следует отметить, что данный вопрос недостаточно изучен на данный момент. Факторы, влияющие на способность формования бумаги в трёхмерные формы, были изучены в данной работе. Удлинение при разрыве определяет глубину формы в процессах с фиксированным положением бумажного полотна.*

### INTRODUCTION

With all advantages of paper as a packaging material it yet cannot compete with packaging made of plastics in terms of attractiveness of the package design, and ease of processing. Paper packaging appears in rather simple geometrical forms, while plastics can be formed to multiple shapes. The main limiting factor for the production of advanced 3D-shapes from paperboard is the poor formability or, in other words, the limited ability to withstand certain types of plastic deformations without damage [1].

Formability can be defined as a complex mechanical property which determines performance of material in the forming process. Formability depends on several mechanical properties of paper, which can be regarded as components of formability: elongation, compressive strain, compressive strength, and paper-to-metal friction [2]. However, actual role of each mechanical property in respect to the maximum depth of shapes, appearance of the shapes, and the runna-



bility in the forming process is not clear. Moreover, relative importance of formability components is varying according to the type of the forming equipment, and forming conditions [3].

In this work, results of forming experiments with three different forming devices were linked with the mechanical properties of the paper. Formability of seven different commercial paperboard samples was evaluated using variables reflecting the maximum depth of the shapes, and visual appearance. Further, these parameters were compared with the tensile strain, compressive strength and strain, and paper-to-metal friction coefficient. Additionally, novel combined approach to improve the extensibility of paper up to 25%-points was suggested.

### EXPERIMENTAL

Seven different samples of paperboard supplied by Stora Enso Oyj were taken for experiments. Three different forming devices were used for the characterization of the formability, they shown in the Figure 1.

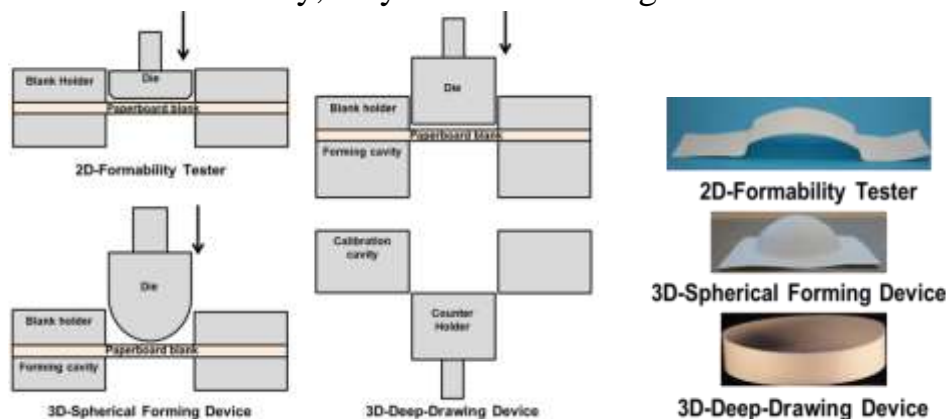


Figure 1. Schemes of operation and images of the shapes for 2D-formability tester, 3D-spherical forming device, and 3D deep-drawing device

The principal difference between these forming devices is in presence or absence of paperboard blank sliding in the process, in the 2D-Formability tester and 3D-spherical forming device sliding is prevented, while in deep-drawing, blank is sliding to the cavity under the certain tension created by blank holding force. In the deep-drawing process, wrinkles are the most important quality characteristic of the shapes. The character of the wrinkles distribution is the reflection of the uniformity of mechanical load distribution on the surface of the shape. The frequencies of the wrinkles were measured using light microscope. The mean value of the distance has been taken as the result. An example of the side wall with the wrinkles can be found in the Figure 2.





Figure 2. The image of shape with wrinkles and microscopic image of wrinkles

The evaluation of the visual appearance of the shapes was based on following hypothesis: short distance between wrinkles means that there are lot of small and shallow wrinkles while long distance means that there are fewer wrinkles, highly irregular in their dimensions, which indicates poor appearance of the shape.

## RESULTS

### *Forming of paperboard*

In the forming processes where paper blank fixed firmly, material would yield in straining deformation, and thus should have sufficient elongation, in order to produce shapes deep enough to have practical relevance. The relation between the elongation of materials and formability is being an indication of such fact. The correlation between formability strain (2D-formability tester) measured at 70°C and the elongation of the commercial samples is shown in the Figure 3.

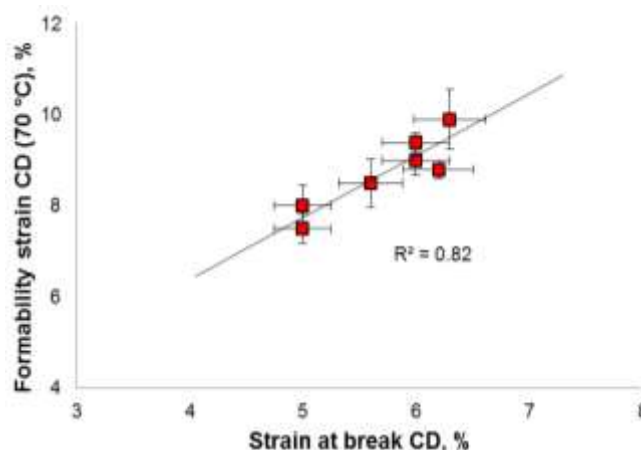


Figure 3. The correlation between formability strain in CD measured at 70°C and the strain at break value (CD) of the commercial samples

In deep-drawing, paperboard is forced to slide against the forming cavity under certain force caused by the slot tightening of the paper between the die and the forming cavity (forming gap  $\leq 0,7 \times$  thickness of the material). The transverse compressive deformation is resisted by the frictional forces.



The relation between the frequency of the wrinkles on the side walls of the shapes and coefficient of the dynamic friction is shown in the Figure 3.

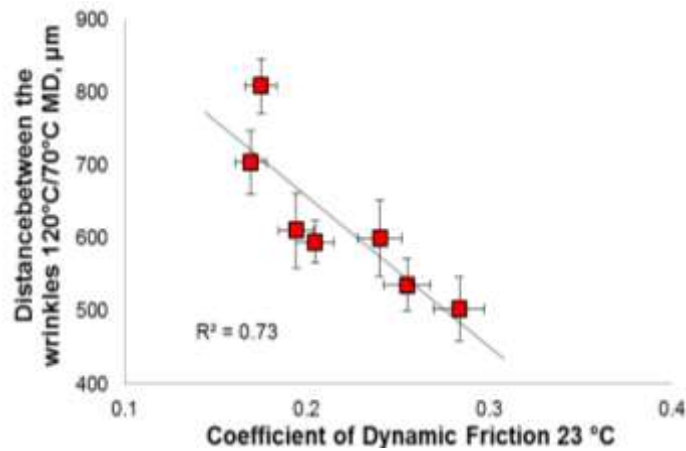


Figure 3. The relation between coefficient of the dynamic friction measured at 23 °C and distance between the wrinkles 120/70 °C

As can be seen from the Figure 3, high coefficient of dynamic friction has a positive influence on the wrinkles distribution. It can be suggested that the frictional forces prevent displacements caused by compression deformation, which decreases the area where wrinkle would be formed. Despite of the fact that the high coefficient of dynamic friction may improve visual appearance of the shape, it can also increase the probability of fractures, and may contribute to discolouration (darkening) of material at high temperature [3].

Wrinkles are the consequence of the compressive stresses caused by lateral contraction of blank in forming. The relation between frequency of the wrinkles and compressive strain of the paperboard is shown in the Figure 4.

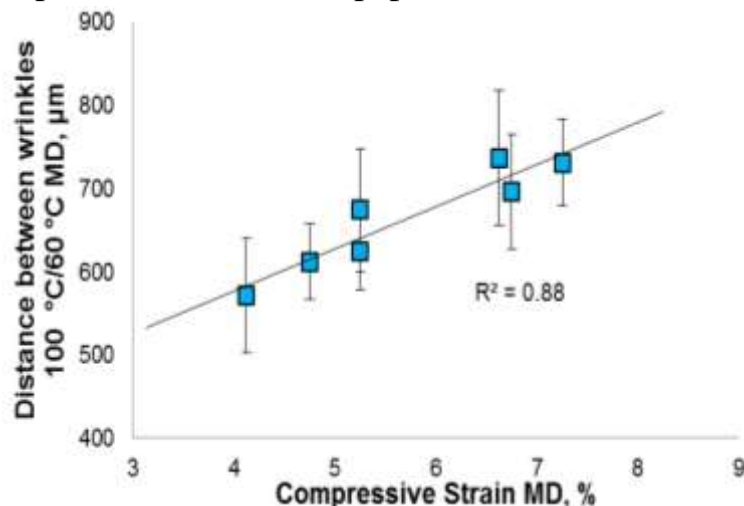


Figure 4. The correlations between compressive strain in MD and the distance between the wrinkles



The correlations in the Figure 4, show that the compressive strain is one of the crucial factors that determine frequency of wrinkles formation. The lower compressive strain paper has the shorter distance between the wrinkles, and therefore appearance of the shapes is better.

*Combined approach for the improvement of extensibility*

It was shown that the extensibility is the primary property that control depth of the shapes in such processes as hydroforming, vacuum forming, embossing, and hot pressing. By the improvement of the extensibility to new high levels it is possible to increase competitiveness of paper in comparison with plastics, on a packaging market. Extensibility of paper relies on the properties of single fibres, bonding between them, and structure of the fibre network. The combined approach for the improvement of the extensibility of paper-based materials was compiled based on the throughput consideration of these principal factors. This approach can be seen from the Figure 5

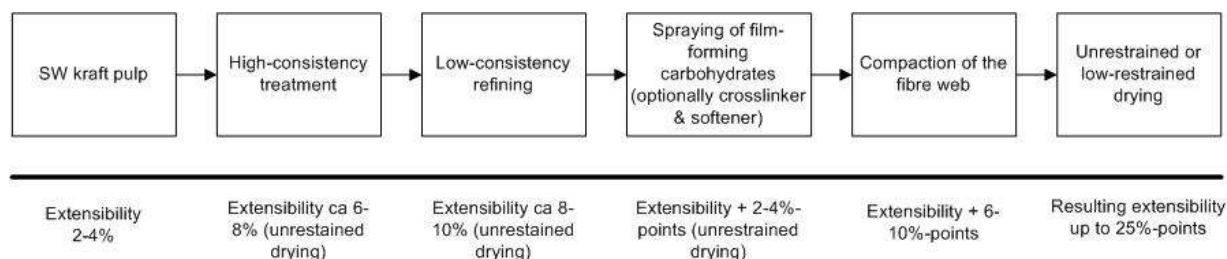


Figure 5. The treatments on the fibre and fibre-web levels applied to improve extensibility of paper

The combined approach showed in the Figure 5 combines treatments primarily on the fibre level (refining), improvement of bonding via spray addition of carbohydrates, with the consequent compaction of the formed fibre web. In order to fully utilize shrinkage potential of the paper it should be dried unrestrained or with minor restraint. The refining procedure and spray addition of carbohydrates were described in previous publication [4].

Certain hydrocolloids have an ability to form films; once this film is transferred onto paper it binds with fibres and stays primarily on the surface. Upon drying, carbohydrate film is starting to shrink, and commonly shrinkage potential of film is higher than this of paper, which is providing additional drying shrinkage to whole film-paper structure. This yields in improved extensibility. Compaction (can be referred as microcreping or Clupak®) is the in-plane compression treatment of wet (dryness ca. 60 %) paper which provides additional



extensibility, primarily via buckling of fibres. The combination of aforementioned treatments allowed to produce with the elongation greater than 25%, additionally this paper has performed well in the 3D-forming process.

## CONCLUSIONS

1) The requirements for adequate formability depend on the forming process. In processes with sliding blank it depends primarily on the metal-to-paper friction and compressive strain, while in the processes where blank is fixed firmly it depends on the extensibility.

2) Combined approach which unites treatments on fibre and fibre network levels may increase extensibility of freely dried paper up to 25 %.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Future Biorefinery programme of Finnish Bioeconomy cluster Ltd. is acknowledged for the providing financial support to this study. VTT graduate school is acknowledged for the funding of doctoral studies of Mr. Alexey Vishtal.

## References

1. Bhattacharyya D, Bowis M, and Jayaraman K. Thermoforming woodfibre-polypropylene composite sheets // *Composites Science and Technology*. 2003. №63 (3). p. 353-365.
2. Vishtal A, and Retulainen E. Deep-drawing of paper and paperboard: The role of material properties // *BioResources*. 2012. №7 (3). p. 4424-4450.
3. Hauptmann M, and Majschak JP. New quality level of packaging components from paperboard through technology improvement in 3D forming // *Packaging Technology and Science*. 2011. 24 (7). p. 419-432.
4. Vishtal A., Retulainen E., Rantanen T., and Vuoti S. Spray application of biopolymers and tailored refining as tools in the production of formable paper material for novel applications // *Poster – 4th Nordic Wood Biorefinery Conference*. Helsinki, Finland, October 23-25, 2012.



## МОДИФИКАЦИЯ БУМАГИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

**А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Л.Р. Мусина**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
г. Казань, Россия*

*В работе исследована возможность получения мешочной бумаги с повышенными эксплуатационными свойствами. Показано, что применение процессов обработки бумаги в поле униполярного коронного разряда оказывает существенное влияние на показатели качества упаковочного материала. Приведены объяснения наблюдаемых закономерностей.*

## MODIFICATION OF THE PAPER TO IMPROVE PERFORMANCE PROPERTIES

**A.A. Perepelkina, M.F. Galikhanov, L.R. Musina**

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

*We have studied the possibility of sack paper with high performance properties. It is shown that the use of the processing of paper in the field of a unipolar corona discharge has a significant effect on the quality of the packaging material. An explanation of the observed patterns.*

Полный текст работы будет опубликован в ИВУЗ. Лесной журнал, 2013, № 6



## **ВАРКА ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОСИНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ЗЕЛЕНЫМ ЩЕЛОКОМ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУФАБРИКАТА ДЛЯ ТАРНОГО КАРТОНА**

**М.Л. Демидов, А.В. Гурьев**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе представлены результаты лабораторных исследований, направленных на получение высококачественной полуцеллюлозы для тарного картона ресурсосберегающим способом.*

## **PROMISSING METHOD OF SEMI-FINISHED PRODUCT PRODUCTION FOR CONTAINER BOARD – SEMI-CHEMICAL PULP COOKING FROM ASPEN WOOD WITH GREEN LIQUOR**

**M.L. Demidov, A.V. Guriev**

*Northern (Arctic) Federal University Arkhangelsk, Russia*

*In the paper represented results of laboratory research directed on obtaining high-quality semichemical pulp for container board the alternative technology.*

Картон-лайнер и флютинг из первичных полуфабрикатов относятся к основным видам тарного картона, который, в свою очередь, занимает ведущее место в номенклатуре бумажно-картонной тары. В композицию крафт-лайнера и флютинга входит преимущественно лиственная полуцеллюлоза, обеспечивающая высокий уровень механической жесткости транспортной и потребительской тары из гофрированного картона.

В связи с тенденцией к наращиванию объемов выпуска тарного картона необходимо увеличение выработки полуцеллюлозы, что влечет за собой модернизацию существующих или строительство новых производственных мощностей. При этом необходимо учитывать, что в условиях постоянного роста стоимости сырья, энергоресурсов, химикатов снижение удельных затрат на выпуск готовой продукции возможно только благодаря внедрению современных ресурсосберегающих технологий.

Основным сырьем для производства полуцеллюлозы является березовая древесина, либо смесь березовой и осиновой древесины. В настоящее время большинство предприятий решают задачи изменения сырьевого баланса в сторону раздельной переработки древесины лиственных пород. Для получения лиственной беленой целлюлозы, широко используемой в производстве печатных видов бумаги, целесообразнее применять березо-



вую древесину, обеспечивающую более высокие показатели прочности. Осиную древесину рациональнее направлять в производство полуфабрикатов высокого выхода, и, прежде всего, полуцеллюлозы, используемой в композиции гофро материалов.

Традиционным способом производства полуцеллюлозы для отечественных предприятий ЦБП является нейтрально-сульфитный, что создает для большинства сульфатцеллюлозных заводов определенные трудности: необходимость приготовления нейтрально-сульфитного варочного раствора, накопление серы в цикле регенерации сульфатных щелоков, проблемы с выпаркой.

В последнее время внедряется в производство способ варки полуцеллюлозы с зеленым щелоком, важным технико-экономическим преимуществом которого является упрощенная технологическая схема регенерации химикатов из отработанных варочных растворов – цикл регенерации замкнут, полностью вписывается в схему регенерации щелоков сульфатного производства и не влияет на химический состав получаемого зеленого щелока. Однако научно-технические публикации об использовании осиновой древесины в качестве сырья для производства полуцеллюлозы и свойствах подобного волокнистого полуфабриката практически отсутствуют.

Авторами предложены технологические решения и получена в лабораторных условиях полуцеллюлоза из осиновой древесины не уступающая по уровню физико-механических характеристик нейтрально-сульфитной полуцеллюлозе производственного изготовления [1-3]. В основу исследования был положен планированный эксперимент в соответствии с трехфакторным униформ-ротатбельным планом второго порядка Бокса-Хантера. За независимые переменные в эксперименте приняты: расход общей щелочи, который варьировался от 4,6 до 11,4 % (в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ ), продолжительность варки – от 13 до 47 мин, температура варки – от 156,5 до 173,5 °С.

В результате оптимизации условий ведения процесса определен режим варки, при котором расход зеленого щелока составил 7,9 % (в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ ); продолжительность варки 34 мин; температура варки 165 °С, обеспечивающий необходимый уровень всех характеристик качества при выходе полуфабриката не менее 80 % (табл. 1).

Для оценки возможности использования осиновой полуцеллюлозы, полученной варкой с зеленым щелоком по оптимальному режиму, для выработки тарного картона, проводили моделирование образцов флутинга.



Модельные образцы имели массу  $1 \text{ м}^2 - 112 \text{ г}$ , содержали в композиции от 40 до 100 % полуцеллюлозы и соответствующее количество хвойной ЦВВ производственного изготовления. С учетом существующих технологий получения тарного картона из первичных волокон степень помола полуцеллюлозы варьировалась от 20 до 24 °ШР. При этом степень помола ЦВВ была зафиксирована на уровне 22 °ШР. На рис. 1 представлены физико-механические характеристики лабораторных образцов флютинга.

Таблица 1. Показатели качества полуцеллюлозы при массе лабораторных отливок  $125 \text{ г/м}^2$  и степени помола 30 °ШР

Наименование показателя	Норма*	Полуцеллюлоза с зеленым щелоком
Разрывная длина ( $L$ ), м	6000 – 8000	9500
Сопротивление продавливанию ( $\Pi$ ), кПа	300 – 400	480
Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении ( $RCT$ ), Н	240 – 280	305
Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца ( $СМТ_{30}$ ), Н	240 – 260	240
Сопротивление сжатию короткого участка образца ( $SCT$ ), кН/м	4,0 – 5,0	5,08
Жесткость при растяжении ( $S_t$ ), кН/м	750 – 850	850

\* – уровень качества полуцеллюлозы, установленный на ведущих предприятиях ЦБП

Результаты эксперимента показали, что уровень характеристик модельных образцов флютинга не уступает требованиям к бумаге для гофрирования марки Б-0 по ГОСТу, даже с учетом анизотропии ее структуры и свойств.

Отработанные варочные растворы являются неустойчивой коллоидной системой при снижении рН ниже значения 9,4. В связи с этим обстоятельством в лабораторных условиях был проведен эксперимент по смешению щелока от варки полуцеллюлозы с производственным черным щелоком, направляемым на выпарную станцию с целью установления минимального значения рН, который обеспечит устойчивость коллоидной системы. Смеси щелоков в соотношениях, представленных в табл. 2, готовились сразу после варки полуфабриката.



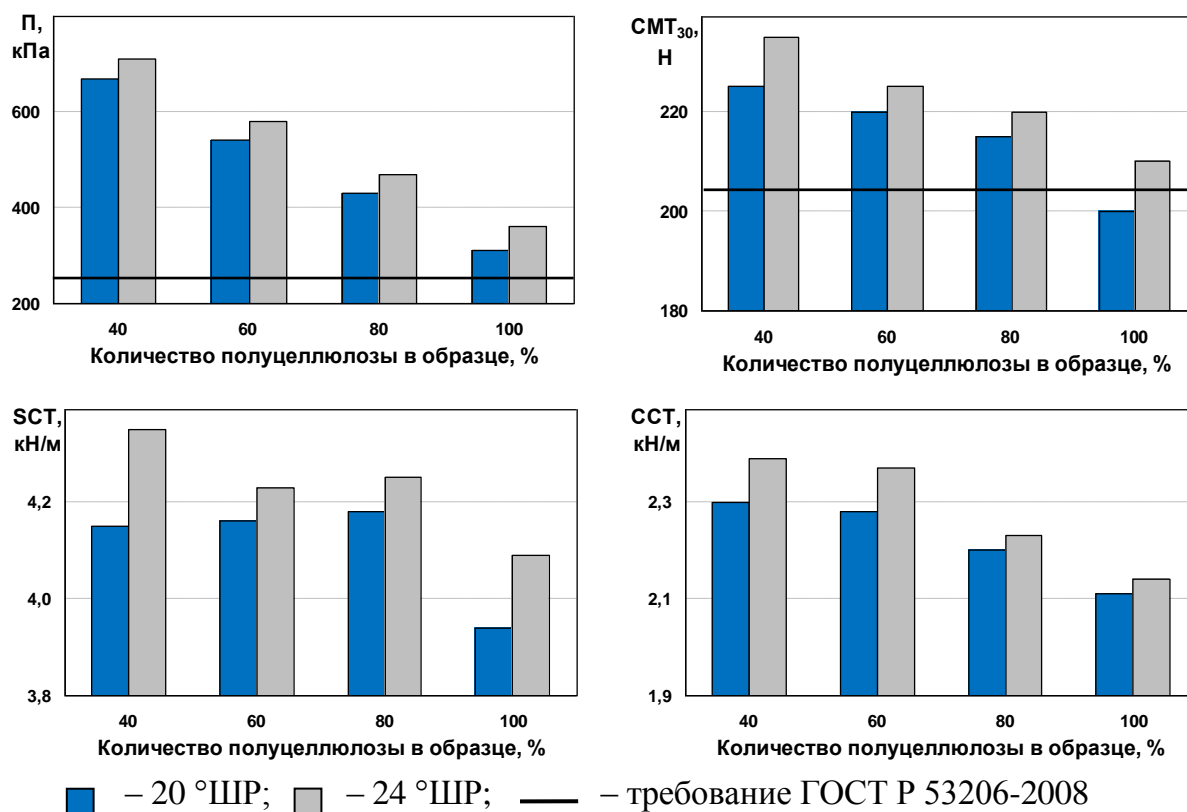


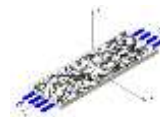
Рис. 1. Физико-механические характеристики флютинга

Таблица 2. Характеристики отработанных варочных щелоков

Характеристика	Щелок после варки полуцеллюлозы (1)	Соотношение щелоков (1):(2)				Производственный черный щелок (2)
		1:1	1:1,5	1:2	1:3	
pH	8,1	9,9	10,2	10,3	10,6	11,4
Содержание сухих веществ,	91	117	125	129	133	162

Во всех вариантах смесей, выдержанных при комнатной температуре в течение суток, выпадения осадка не обнаружено, что позволило сделать заключение об отсутствии затруднений и возможности совместной регенерации щелоков.

Таким образом, полуцеллюлоза из древесины осины, полученная способом варки с зеленым щелоком и имеющая выход не менее 80 %, является высококачественным альтернативным полуфабрикатом для использования в композиции тарного картона.



### Список литературы

1. Демидов М.Л., Миловидова Л.А., Гурьев А.В. Режимы варки и характеристики полуцеллюлозы из осины // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 2. С. 44-46.
2. Демидов М.Л., Гурьев А.В., Дьякова Е.В., Дмитриева М.Н. Использование полуцеллюлозы, полученной на зеленом щелоке, в композиции бумаги для гофрирования // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 7. С. 52-55.
3. Демидов М.Л. Разработка ресурсосберегающего способа получения полуфабриката для тарного картона: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Архангельск, 2013. 20 с.



## RUNNABILITY OF WET WEBS IN PAPER MACHINE

**Elias Retulainen and Kristian Salminen**

VTT Technical Research Centre of Finland, PO. Box 1603, FI- 40101 Jyvaskyla, Finland  
E-mail: elias.retulainen@vtt.fi.

*A smooth web transfer in a paper machine requires sufficient tension. It is well known that excessive straining and too high a tension can lead to web breaks. However, too low a tension can also be fatal. Particularly with wet web, the maintenance of the tension is challenging due to the fast relaxation of the tension. An short overview of factors affecting the runnability, strength, tension and tension relaxation of wet web is given.*

### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРЫВАЕМОСТЬ МОКРОГО БУМАЖНОГО ПОЛОТНА НА БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

**Элиас Ретулайнен, Кристиан Салминен**

VTT Технический исследовательский центр Финляндии, А/Я 1603, Койвураннатие 1, 40100, Ювяскюля, Финляндия; E-mail: elias.retulainen@vtt.fi.

*Равномерная и плавная проводка бумажного полотна на БДМ требует создания значительного натяжения. Чрезмерное растяжение и сильное натяжение полотна могут привести к обрыву. При этом низкое натяжение также опасно, особенно в случае мокрого полотна, где поддержание нужного усилия затруднено быстрой потерей натяжения. В данной работе представлен обзор факторов влияющих на проводку, прочность, натяжение, а также потерю натяжения мокрого бумажного полотна.*

### INTRODUCTION

Increasing paper machine speed leads to a need of higher web tension. The trend to reduce production costs leads to reduced basis weights, the use of lower quality raw materials, higher filler contents, and higher amounts of recycled paper. The result of these trends is that maintaining good runnability of the paper web is increasingly challenging.

The runnability of web can be deteriorated by several factors, as shown in the Table 1. The web breaks are the most serious problems, but also other runnability problems are related to the strength properties of the web.

The runnability of web can be deteriorated by several factors, as shown in the Table 1. The web breaks are the most serious problems, but also other runnability problems are related to the strength properties of the web.



Table 1. Typical runnability problems

Problem	The cause is related to
Web breaks	→ Strength properties, defects, impurities
Delamination of web	→ Adhesion, cohesion, drying rate
Sticking to surfaces	→ Adhesion, surface strength
Dusting and linting	→ Bonding of surface particles
Fluttering and weaving	→ Low or uneven tension
Wrinkles and folds	→ Low tension

## WEB BREAKS

Web breaks can occur nearly everywhere in paper machine due to various reasons. However, in a typical paper machines the majority of the breaks has been found to take place in the wet press section or in the beginning of the drying section when the web is still wet (Fig. 1). It is important to note, that the mechanical properties of wet paper are very different from those of dry paper.

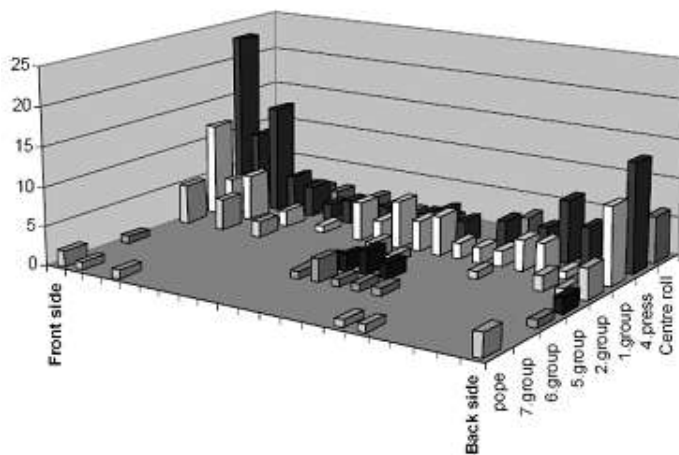


Figure 1. The location and number of breaks in machine producing magazine paper [1]

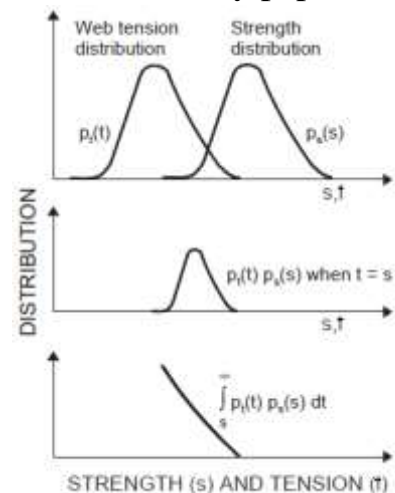


Figure 2. Conditions for the occurrence of web breaks [2]

Why web breaks occur? A conventional explanation is that a web break occurs when the local web tension exceeds the strength of the paper. The occurrence of a web break thus depends on the web tension  $p_t(t)$  and strength  $p_s(s)$  distributions (Fig. 2). The probability of web breaks is highest at the overlapping area of these distributions. The condition where tension is greater than the strength can be mathematically estimated by the integral of the product of the distribution functions. The probability of such conditions goes gradually to zero with increasing strength of the sheet. This shows also the three principal alternatives to reduce web breaks: to reduce tension, increase strength or reduce the variation of the strength or tension distributions. However, this approach has



more pedagogic than practical value, as an accurate determination of the low end of the strength distribution and high end of the tension distribution is problematic. Additionally, the strength and initiation of web breaks depends on the number and severity of the defects and flaws, their location in the web, the flaw carrying ability of the web, and dynamics of the rupture process.

### STRENGTH OF WET WEB

The strength of wet web depends strongly on the amount of water present. After wet pressing the paper typically contains 40-55 % water and the strength increases in an exponential manner (Fig. 3).

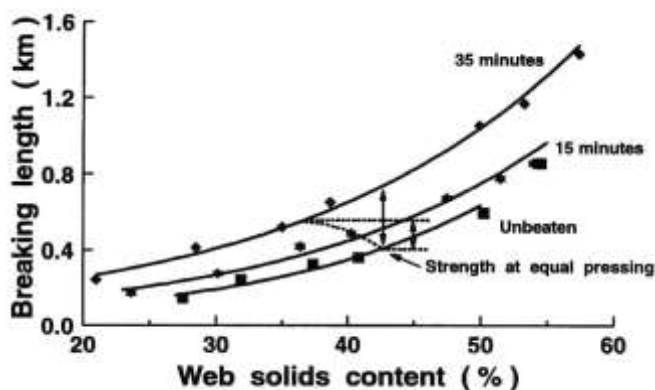


Figure 3. The strength of wet pressed kraft paper as a function of dry solids content and refining time [3]

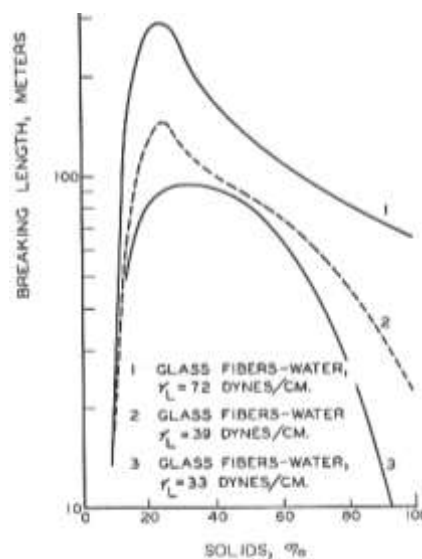


Figure 4. The effect of solids content and surface tension of water on the strength of wet paper made of glass fibers [4]

The important role of surface tension and friction has been recognized decades ago. For example, Lyne and Gallay [4] have shown, that the strength of a network made of stiff glass fibres with poor bonding ability has a maximum at solids content about 25-35 % (Fig. 4). At low solids (below 20 %) the strength originates from surface tension forces and mechanical entanglement and friction between fibres. At solids contents above 25 %, inter-fibre bonding begins to dominate the strength development. If the surface tension of the water is decreased, a corresponding decrease in wet web strength is found. A difference in strength can be seen also at high solids contents where surface tension is no more operating. Surface tension can be seen as an important factor bringing the fibres together. The onset of molecular level inter-fibre bonding is assumed to gradually take place as the dry solids content increases.



The in-plane tensile strength of wet paper has been demonstrated to be a linear function of the cohesion measured in thickness directional splitting test [6]. This is a demonstration of the essential role of the forces keeping fibres together in a wet sheet.

The dominating role of surface tension forces at 30-50 % solids contents has also been questioned because reduction of surface tension has not always been accompanied with a reduction in wet web strength. Therefore it has been proposed that there exists also additional factors explaining the wet web strength, such as entanglement friction [7].

Recent research has looked also the molecular level phenomena and suggested that the wet fibre surface should be considered as a gel-like layer consisting of cellulose and hemicellulose. When polymeric additives are adsorbed onto the fibres, they are mixed with the fibrillar gel-like layer and will change the properties of the layer depending on the interactions between the fibrils and the polymers [8]. Therefore the different polymers can have very different effect on the initial strength of wet paper.

In wet paper the fibre strength does not play any role, but fibre dimensions, coarseness and flexibility can have a considerable effect. Many of these effects can also be predicted based on simple strength models [9-10]. The effect of different variables on wet web strength is summarized in Table 2.

Table 2. Factors affecting the wet web strength [5]

Factor	Effect
Dry matter content	+
Fibre length	+
Fibre coarseness	-
Fibre curl	-
Amount of fines from mechanical pulp	+
Quality of fines from mechanical pulp - fibrillar fines (vs. flake like fines)	+
Surface tension of water	+
Chemical pulp (vs. mechanical pulp)	+
Strain rate	+
Beating of chemical pulp	+
Increased temperature	-
Papermaking chemicals	
- conventional starch	-
- aldehyde starch	+
- chitosan	+
- G-PAM	+



### Tension and relaxation of wet web

Tension of the web is arising from the speed differences between the succeeding process elements and the tensile stiffness of the web (Fig. 5). The necessary tension level depends on the forces needed to overcome 1) the centripetal, 2) air flow induced forces and 3) the work needed to detach the web from the surface[11]. Of these three main factors only adhesion does not depend on the machine speed.

With wet paper, the tension that has been created in a free draw or an apparently closed draw, starts to relax at high rate. Within a 0,5 seconds as much as 50 % of the tension can be lost. However, the rate of relaxation is also dependent on the rate of straining. With increasing straining rate the initial web tension after straining to 2 % increases (Fig. 6), but the tension measured after 0,475 seconds (residual tension) is reduced. This suggests that higher papermachine speeds and shorter draws mean also higher tension loss in the next subprocess due to tension relaxation.

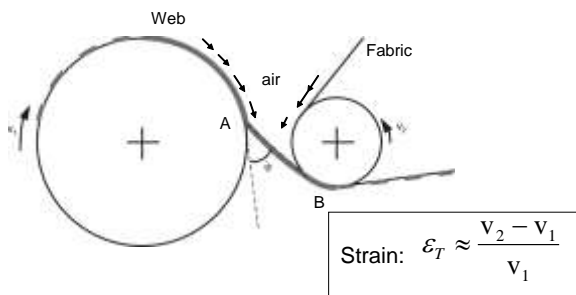


Figure 5. Schematic illustration of the situation between press and dryer section

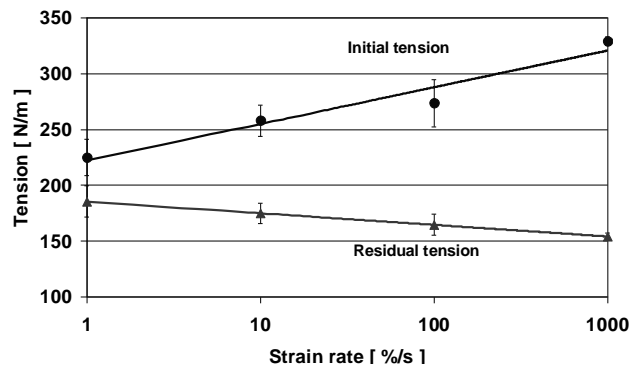


Figure 6. Effect of the straining rate on initial tension and residual tension (measured after 0,475 sec), when wet paper was strained 2 % (dryness 65 %)[5]

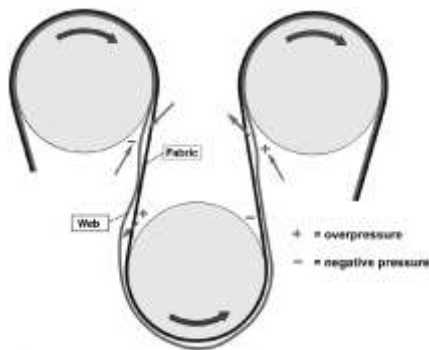


Figure 7 Instability areas in a single felted drying section [10]

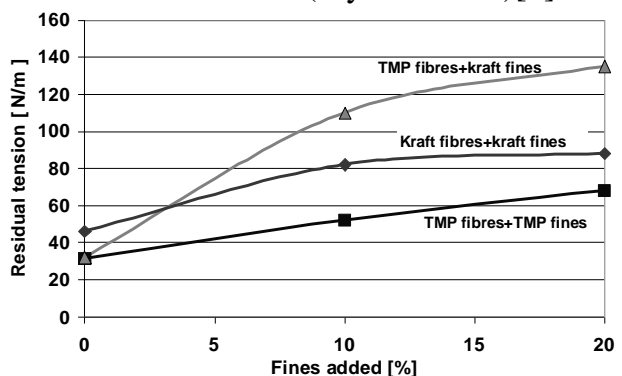


Figure 8. The dependence of residual tension at 1 % strain on the amount and type of fines and fibres (at 55 % dry solids content) [5]



The danger caused by the reduced tension in high-speed paper machines is that a too low tension results in problems in the drying section. In the opening “nip” of single felted drying cylinder (Fig. 7) the paper tends to follow the cylinder surface instead of the fabric. This can cause possibly instabilities and web breaks.

### Effects of furnish composition on web tension

Because web tension depends on the elastic modulus, and rate of relaxation, the residual tension can be assumed to depend on similar factors as tensile strength shown in the Table 2. However, the ranking order of mechanical and chemical pulps is reversed. It has been found that mechanical pulp gives better residual tension than chemical pulp. The best combination, however, is the blend of TMP fibres and chemical pulp fines (Fig. 8) [5].

Several chemical can have large effects on wet web strength (Fig. 9), but only minor changes in the residual tension (Fig. 10). Often the main effect comes indirectly due to the increased dry matter content after wet pressing.

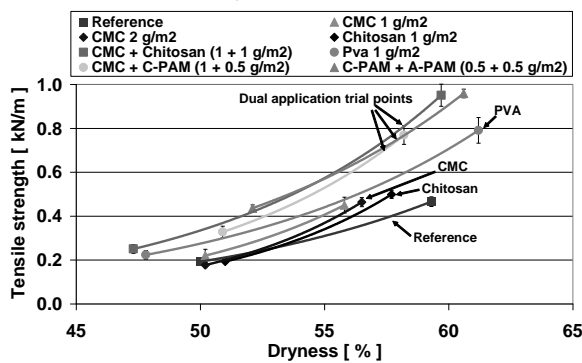


Figure 9. Effect of polymers on the wet web strength [12]

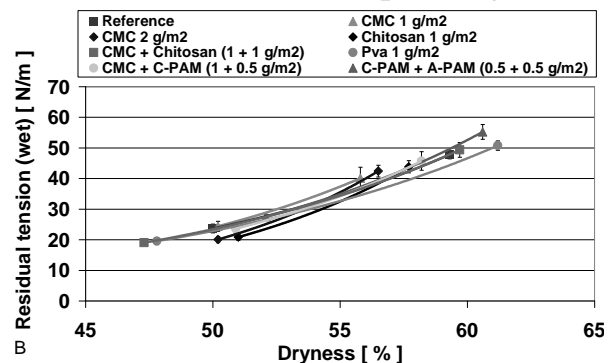


Figure 10. Effect of polymers on the residual tension (after 0,475 sec) of wet web strained 2 % [12]

## CONCLUSION

The strength of wet paper depends on different factors than that of dry paper. Hydrogen bonding or the strength of fibres do not explain the strength of wet paper. In wet paper the surface tension and friction forces play a role, but the friction between the fibres seems also to be related with other factors, such as the surface chemical interactions and surface areas in contact.

In fast paper machines the web experiences a fast straining phase after the wet press section. However, increased straining rate has been found to increase the relaxation rate leading eventually to a lower tension and possibly to a slack web. The tension and the tension after constant relaxation time, called residual tension, has been found to depend on factors such as the applied strain, straining





rate, dry solids content, fibre and fines properties, substances in the white water, and the dry strength chemicals.

## REFERENCES

1. Hokkanen, J., Analysis of web breaks in paper machine, Master of Science Thesis, Tampere University of Technology, Automation and Control Institute, 1996, Tampere, Finland.
2. Oittinen, P., and Saarelma, H., Paper in printing. Papermaking Science and Technology, Book 13: Printing, Oittinen, P. & Saarelma, H. (eds.), Fapet Oy, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, 1998, pp. 223–226.
3. Pikulik, I.I., Wet-web properties and their effect on picking and machine runnability. Pulp Paper Canada, 98(1997)12, 161-165.
4. Lyne, L. M, and Gallay, W., Studies in the fundamentals of wet web strength, Tappi, 37(1954)12: 698.
5. Retulainen, E., Salminen, K., Effect of furnish-related factors on tension and relaxation of wet webs. In Advances in Pulp and Paper Research, 14th Fundamental Research Symposium held in Oxford September 2009, pp.1019-1038
6. Guerreira Serrato, A., Investigation of wet paper cohesive properties. Masters thesis. Paper Science and Engineering , Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2008.
7. de Oliveira, M.H., Maric, M., van de Ven, G.M., The role of fiber entanglement in the strength of wet papers. Nordic Pulp and Paper Research Journal 23(2008)4:426-431.
8. Myllytie, P., Interactions of polymers with fibrillar structure of cellulose fibres: A new approach to bonding and strength in paper, Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology, Department of Forest Products Technology, 2009, Espoo, Finland.
9. Page, D.H., A quantitative theory of the strength of wet webs, Journal of Pulp and Paper Science, 19(1993)4, J175-176.
10. Shallhorn. P.M., Wet web tensile properties. J. Pulp Paper Science and 28(2002)11, 384-387,
11. M. Kurki, P. Pakarinen, K. Juppi and P. Martikainen. Web handling. Chapter 11 in Papermaking Part 2 Drying (ed. M. Karlsson). Papermaking Science and Technology (eds. H. Paulapuro, J. Gullichsen). pp. 374-432. Fapet, Jyväskylä, 2000.
12. Salminen, K., The effects of some furnish and paper structure related factors on wet web tensile and relaxation characteristics. Doctoral Thesis. Lappeenranta University of Technology, Laboratory of Paper Technology, Lappeenranta, Finland, 2010, 117 p.



## ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Е.А. Варакин**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе исследовалось влияние обработки целлюлазными и ксиланазными препаратами на структуру и свойства небеленых целлюлоз. Показано, что целлюлазы и ксиланазы способны значительно влиять на свойства сульфатной небеленой хвойной целлюлозы, способствуя раскрытию структуры волокон. Отмечены отличия в действии целлюлаз и ксиланаз на небеленые целлюлозные волокна.*

## THE STUDY OF UNBLEACHED KRAFT SOFTWOOD PULP ENZYMATIC TREATMENT

**E.V. Novozhilov, K.Y. Terentyev, E.A. Varakin**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The influence of cellulase and xylanase preparations processing on the structure and properties of the unbleached pulp was investigated. It was shown that the cellulase and xylanase are able to significantly affect the properties of bleached softwood kraft pulp contributing to the disclosure of the fiber's structure. Differences in the action of cellulase and xylanase on unbleached cellulose fibers were noted.*

В целлюлозно-бумажной промышленности наряду с традиционными химическими и механическими методами воздействия на целлюлозное волокно все шире применяются ферментативные технологии. В связи с этим, всестороннее изучение влияния ферментативной обработки на структуру и свойства технической целлюлозы является актуальным.

В работе использовали небеленую сульфатную хвойную целлюлозу промышленной выработки (число каппа 41). Основное количество вырабатываемой небеленой целлюлозы направляется на производство различных видов бумаги и картона. Свойства этого вида целлюлозы зависят от выхода и степени растворения нецеллюлозных компонентов исходного сырья, главным образом от степени удаления лигнина.

Целью работы было исследовать влияние ферментативной обработки небеленой хвойной целлюлозы на ее структуру и свойства

Для модификации волокон сульфатной целлюлозы ранее предлагались целлюлазы и ксиланазы [1,2]. Для сульфат-целлюлозных волокон характерна повышенная концентрация лигнина и ксилана в наружных слоях клеточной стенки. Такое расположение нецеллюлозных компонентов слу-



жит физическим барьером, ограничивающим действие целлюлаз, что существенно влияет на ферментативный гидролиз небеленой сульфатной целлюлозы [3]. В хвойной небеленой целлюлозе содержание лигнина, как правило, составляет 6–10 %, что во много раз меньше, чем в исходной древесине, однако ее реакционная способность по отношению к ферментативному гидролизу целлюлозным комплексом низкая, на уровне неизмельченных опилок исходного древесного сырья.

Предварительный размол небеленой целлюлозы улучшал ее способность к гидролизу целлюлазами [3]. Для оценки влияния этого фактора в работе использовали пробы исходной целлюлозы (степень помола 16 °ШР) и целлюлозы, размолотой в условиях производства (степень помола 37 °ШР). На снимках, сделанных на электронном микроскопе «SIGMA VP» (ZEISS), видны различия в степени разработки волокон до и после размола, связанные с их фибриллизацией при механическом воздействии размалывающей гарнитуры (рис. 1).

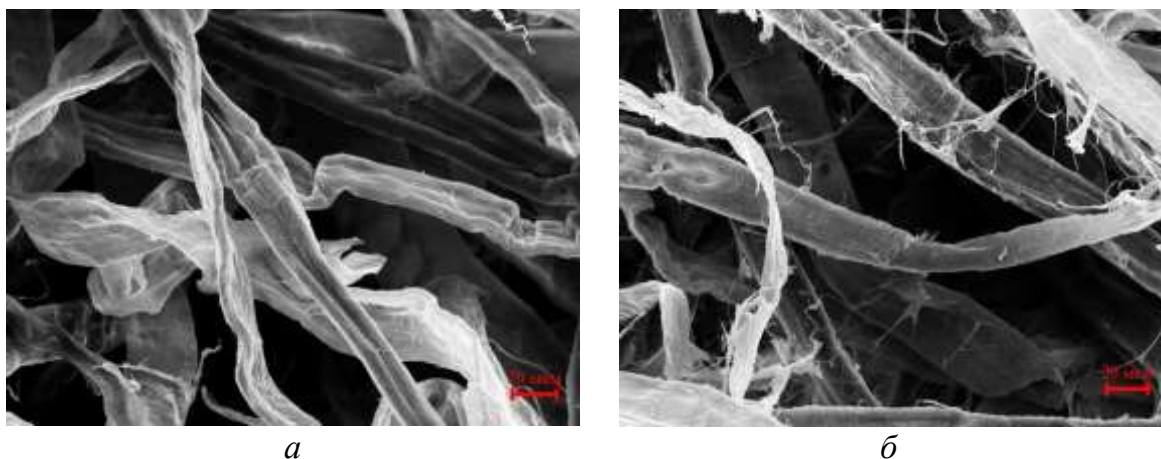


Рис. 1. Волокна небеленой сульфатной хвойной целлюлозы:  
*а* – до размола; *б* – после размола

После проведения предварительных экспериментов с различными ферментными препаратами были выбраны коммерческие продукты компании Novozymes (Дания) под торговыми марками Fiber Care D (целлюлаза) и Pulprzyme HC (ксиланаза). Ферментативную обработку проводили в условиях: расход фермента 20 кг/т волокна, концентрация массы при обработке 3 %, термостатирование при температуре 50 °С, продолжительность выдерживания от 3 до 48 часов (табл. 1).

Для оценки влияния целлюлазной обработки на структуру волокон небеленой целлюлозы было изучено изменение их ширины. Эту характе-



ристку целлюлозных волокон определяли по специально разработанной методике, которую уже опробовали при исследовании белой целлюлозы [4]. Измеряли ширину 150–250 волокон для каждой пробы, коэффициент вариации составлял 2–3 %.

Таблица 1. Характеристика ферментных препаратов

Название препарата	Активность препарата	Класс фермента	Оптимальный диапазон	
			pH	температура, °C
Fiber Care D (FCD)	9800 ECU/г	Целлюлаза	6...9	40...60
Pulpzyme HC	1000 AXU/г	Ксиланаза	6...8	50...60

После 3 часов действия целлюлазы наблюдается резкое уменьшение ширины волокон исходной неразмолотой целлюлозы, затем медленное снижение ее в течение последующей обработки (рис. 2). Это свидетельствует о том, что ферментативная деструкция приводит к постепенному разрушению наружных слоев клеточной стенки и раскрытию структуры целлюлозных волокон. Однако высокая концентрация лигнина на поверхности небеленых сульфат-целлюлозных волокон ограничивает их набухание.

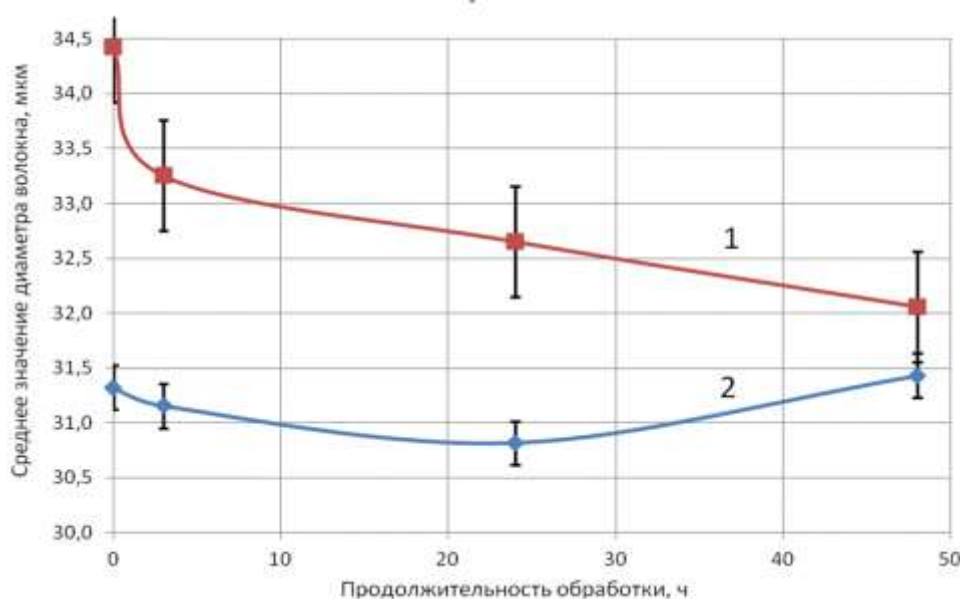


Рис. 2. Средние значения ширины волокон в зависимости от продолжительности ферментативной обработки: 1 – неразмолотая целлюлоза, 2 – размолотая целлюлоза

Ширина волокон размолотой целлюлозы меньше, так как при механическом воздействии удаляется часть наружных элементов клеточной стенки. В этом случае ферментативное воздействие вызывает лишь незна-



чительные изменения ширины волокон, имеется тенденция к усилению набухания при длительной обработке целлюлазой.

Действие целлюлазы приводит к изменению свойств поверхностных слоев волокон, о чем свидетельствует увеличение сорбции катионного крахмала исходной целлюлозой (рис.3).

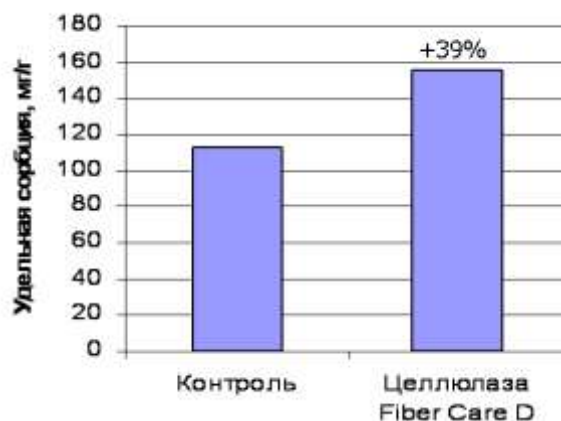


Рис. 3. Адсорбция катионного крахмала сульфатной хвойной небеленой целлюлозой

Обработка целлюлазным препаратом FCD исходной целлюлозы приводит к ускорению размола, однако показатели механической прочности отливок целлюлозы уменьшаются (табл. 2).

Таблица 2. Показатели механической прочности размолотой целлюлозы

Проба	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м <sup>2</sup> /г
Контроль	20	23	9600	6,5
Обработка FCD	20	26	8200	5,0

Наблюдаемые тенденции к ускорению размола и снижению прочностных характеристик объясняются ферментативной деструкцией целлюлозного волокна и потерей его собственной прочности под действием целлюлазы. В данном эксперименте расход ферментного препарата был выбран слишком высоким (200 г/т волокна), его дозировка должна быть оптимизирована.

Сообщалось [5], что предварительная обработка ксиланазой небеленой сульфатной целлюлозы перед размолом также приводит к его ускорению. Однако обработка выбранным нами препаратом ксиланазы не дала такого эффекта, показатели прочности также не изменились по сравнению с контролем (табл. 3).



Таблица 3. Влияние обработки ксиланазой и добавления НСПЦ на размол и прочностные свойства сульфатной хвойной небеленой целлюлозы

Подготовка пробы	Время размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс сопротивления продавливанию, кПа·м <sup>2</sup> /г
Контроль	20	21	11200	7,70
Обработка ксиланазой	20	21	11500	7,98
Добавление НСПЦ	20	20	11600	7,80
Обработка ксиланазой и добавление НСПЦ	15	21	11600	7,70

Ускорение размола целлюлозы возможно при добавлении гидрофильных добавок [6,7], в том числе сильно размолотой нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы (НСПЦ). В наших опытах добавка на размол к исходному образцу целлюлозы 2 % НСПЦ от волокна при относительно низкой степени помола (20 °ШР) не привела к ускорению процесса. В то же время, сочетание предварительной обработки целлюлозы ксиланазой и введения 2 % добавки НСПЦ обеспечило существенное сокращение продолжительности размола, при этом контролируемые показатели прочности остались на высоком уровне (табл. 3).

Обработка ксиланазой вызывает частичное разрушение сорбированного ксилана и раскрытие структуры поверхностных целлюлозных волокон. Это обеспечивает повышение гидрофильности и улучшение набухания целлюлозы за счет появления новых свободных гидроксильных групп. После модификации сульфатной целлюлозы ксиланазой наблюдалось увеличение степени сорбции катионного крахмала на 15 % (рис. 4).

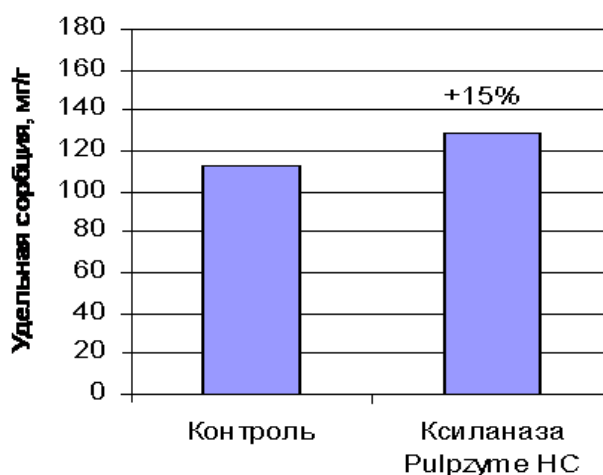


Рис. 4. Адсорбция катионного крахмала сульфатной хвойной небеленой целлюлозой



Таким образом, показано, что обработка целлюлазами и ксиланазами способствует деструкции поверхностных слоев клеточной стенки и раскрытию структуры небеленых сульфат-целлюлозных хвойных волокон. Это можно использовать для ускорения размола сульфатной целлюлозы, но для сохранения прочности самого волокна важное значение имеет подбор оптимального расхода ферментных препаратов.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО "Арктика" (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.*

### Список литературы

1. Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Пошина Д.Н., Чертовская В.П. Применение ферментов для ускорения размола беленой целлюлозы // Наука Северному региону: сб. науч. тр. С(А)ФУ. Архангельск. 2010. Вып. 83. С 101-103.
2. Новожилов Е.В. Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки (Обзор) // Химия растительного сырья. 2011. №3. С 15-32.
3. Доценко Г.С., Чекушина А.В., Кондратьева Е.Г., Правильников А.Г., Андрианов Р.М., Осипов Д.О., Синицина О.А., Короткова О.Г., Степанов В.И., Новожилов Е.В., Ачильдиев Е.Р., Синицын А.П. Реакционная способность различных целлюлозосодержащих материалов при ферментативном гидролизе // «Лесной вестник МГУЛ». 2012. № 8. С. 129-135.
4. Новожилов Е.В. Д.Г. Чухчин, К.Ю.Терентьев, И.А. Хадыко. Изменение структуры клеточной стенки и свойств волокон беленой сульфатной листовенной целлюлозы при ферментативном воздействии // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С 15-20.
5. Dickson, A. Response of xylanase-treated kraft pulp to Escher-Wyss and PFI refining / A. Dickson, K. Wong, S. Mansfield // Tappi J. 2000. P. 1–12.
6. Фляте Д.М. Технология бумаги: учеб. для вузов. М., 1988. 440 с.
7. Перекальский Н.П., Филатенков В.Ф. Влияние гемицеллюлоз на процесс размола и свойства бумаги: обзор. М: ЦНИИТИ бум. и деревообаб. промышленности, 1962. 36 с.



## EVALUATION OF SODA-ANTHRAQUINONE BIRCH PULPS PRODUCED WITH ACID PREHYDROLYSIS AND ALKALINE PRE-EXTRACTION

**Lidia Testova\***, Annariikka Roselli, Luciana Costabel, Mikko Leppikallio, Herbert Sixta  
Aalto University School of Chemical Technology P.O. Box 16300, Vuorimiehentie 1, Espoo,  
FI-00076 Aalto, \*lidia.testova@aalto.fi

*Oxalic acid prehydrolysis and alkaline pre-extraction of birch wood were investigated as potential pre-treatment steps for production of paper pulps by soda-anthraquinone (SAQ) method. Cellulose stabilisation was attempted by introducing oxidising and reducing agents to the pulping liquors. The results demonstrate that alkaline hemicellulose-isolating pre-treatment was best suited for producing high quality paper pulps.*

## ОЦЕНКА СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НАТРОННО-АНТРАХИНОННОЙ ВАРКИ С КИСЛОТНЫМ ПРЕГИДРОЛИЗОМ И ЩЕЛОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

*Предгидролиз с использованием щавелевой кислоты и щелочная экстракция древесины березы с последующей натронно-антрахиноновой варкой исследовались как метод получения целлюлозы для производства бумаги. Стабилизация целлюлозы с помощью окисляющих и восстанавливающих химикатов также была изучена. Было установлено, что щелочная экстракция является предпочтительным методом для выделения гемицеллюлоз при производстве целлюлозы для бумаги.*

### INTRODUCTION

Hemicelluloses can be selectively isolated from wood prior to pulping in acidic or alkaline conditions. The development of acidic wood prehydrolysis for the dissolving pulps production dates back to 1940-s [1]. In acidic conditions a fraction of hemicelluloses is dissolved primarily in mono- and oligomeric form while in alkaline pre-extraction hemicelluloses are isolated as polymers. Today, these two pre-treatments are seen as a potential stage to precede alkaline pulping for the production of any pulp grade. However, for the production of paper-grade pulps, maintaining pulp yield and strength properties as achieved by conventional processes is the greatest economical challenge.

Cleavage of cellulose glycosidic bonds during acidic prehydrolysis leads to a dramatic decrease in cellulose DP and the formation of new reducing end groups. The residual polysaccharide fraction is very susceptible towards peeling off reactions in subsequent alkaline cooking, which in turn results in a substantial pulp yield loss. However, the use of pulping additives stabilising reducing end-groups against alkaline peeling could decelerate further degradation to a certain extent.





Evaluating prehydrolysis and alkaline pre-extraction in combination with SAQ pulping as a potential process for paper grade pulp production is an important contribution to the current knowledge in wood pre-treatments. The present study focuses on the production of paper pulps from birch wood under optimised pretreatment and carbohydrate stabilisation conditions with the subsequent characterisation of the pulps.

### **MATERIALS AND METHODS**

Birch chips were screened (SCAN-CM 40:01) and kept frozen before the experiments. The dry matter content of the defrosted chips was determined (SCAN-CM 39). Oxalic acid (OA), a medium-strong organic acid with no heteroelements, and sodium hydroxide were used in the acid prehydrolysis and alkaline pre-extraction experiments, respectively.

*Oxalic acid pretreatment experiments* in the optimised conditions (0.05 M OA at 110 °C for 70 min at liquid-to-solid ratio 4 L/kg) were performed in a rotating batch air-bath reactor. Upon the pre-treatment completion the reactors were rapidly cooled down in cold water. The free hydrolysate was separated from the wood residue by draining and centrifugation. Soda-anthraquinone pulping of the raw wood (SAQ) and prehydrolysed wood residue (PH(OA)-SAQ) was performed under the conditions presented in Table 1. There, anthraquinone (AQ), anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt (AQS) and sodium borohydride (B) were applied in-situ as yield increasing additives.

*Alkali pre-extraction experiments* (E) in optimised conditions (2,4 M NaOH at 95 °C for 60 min and liquid-to-solid ratio 9,3 L/kg) were carried out in a 10 L reactor with the external circulation of the liquid phase. After completing pre-extraction the process was terminated by draining the E-lye through a cooling coil. The wood residue was washed with water at the ratio of 1,3 L/kg o.d. wood in order to reduce alkalinity in the pulping stage and recover additional amounts of extracted xylan. Subsequent soda-anthraquinone (SAQ) pulping was performed without opening the reactor in the conditions listed in Table 1.

The resulting pulps were washed and the yield was determined gravimetrically. The pulps were screened through a 0,35 mm slit screen whereupon the amount of rejects, kappa number (SCAN-C 1:00) and intrinsic viscosity (SCAN-CM 15:99) were determined.

In the oxygen delignification stage 20 kg/t o.d. pulp of sodium hydroxide and 0.5 kg/t of Mg (as  $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ), as well as oxygen pressure of 9 bar were applied, the mixture was heated up to 90 °C and treated for 60 min. The pulps after O-stage were subjected to washing and yield, kappa number and intrinsic



viscosity determinations. Both pulping and oxygen delignification were carried out in the batch air bath digester described previously.

For the papermaking properties evaluation, the pulps were refined in a PFI mill at 10% consistency (ISO 5264-2:2002) with the intensity of 1500, 3000 and 5500 revolutions and Schopper-Riegler drainability (ISO 5267-1:1999) was determined. Handsheets with the grammage of approx. 60 g/m<sup>2</sup> were prepared using KCL model machine (ISO 5269-1:2005). Tensile (ISO 1924-2:1994), tear (ISO 1974:1990) and wet zero-span strength (ISO 15361:2000), brightness (ISO 2470:1999), grammage (ISO 536:1995) and density (ISO 534:1988) were evaluated. Specific values (indices) for the strength properties were calculated.

Table 1. Pulping conditions

	SAQ	E-SAQ	PH(OA)- SAQ	PH(OA)- SAQ-AQ	PH(OA)- SAQ- AQMS	PH(OA)- SAQB
NaOH charge as effective alkali, % of raw wood	22		22			
Liquid-to-solid ratio, L/kg	3.5					
AQ charge, % of raw wood	0,1	0,075	0,1	0,75	0,1	0,1
Other additives charge, % of raw wood					0,7 AQS	1 NaBH <sub>4</sub>
Pulping temperature, °C	160	150				
Pulping intensity, H-factor	800	550	400	350	450	750

The solid phase (wood residue and pulp) was air-dried to the dry matter content of 90–95 % and grinded in a Wiley mill. Lignin content and carbohydrate composition (NREL/TP-510-42618) of the pulps was determined. The carbohydrates in both liquid and solid samples were quantified using a Dionex ICS 3000 HPAEC-PAD (Dionex, Sunnyvale, CA, USA).

## RESULTS AND DISCUSSION

Previous optimisation experiments demonstrated that at different pretreatment intensities desired amounts of xylan could be isolated by both acid and alkali pretreatments [2, 3]. Simultaneously, small amounts of lignin were co-extracted while cellulose remained largely preserved (Fig. 1). The weight-average molar mass of the alkali extracted xylan was 20 kDa while acid-catalysed prehydrolysis yielded a solution containing 50 % of monomeric xylan.

Produced paper pulps are compared to the reference SAQ pulp in Table 2. Pulping of the pre-treated birch chips required lower pulping intensities as com-



pared to the SAQ reference. In the case of prehydrolysis this is caused by lignin activation [4]. The yields of the pretreated paper pulps were notably lower (up to 4 % and 7 % losses based on raw wood for alkaline pre-extraction and prehydrolysis, respectively) compared to the reference pulp. This is due to the lower hemicelluloses content and, in the case of acidic prehydrolysis, to susceptibility towards peeling reactions in alkaline pulping due to an increased content of carbohydrate reducing end groups. All stabilisation additives exhibited a yield increasing effect, where sodium borohydride addition was accompanied by the highest yield gain of 4 %. However, to achieve delignification comparable to that of other pulps a pulping intensity of H-factor 750 was applied. For a comparison, when pulping to an H-factor of 400 with 1 % of borohydride a pulp with a high kappa number of 26,7 was obtained. It was also observed that not only cellulose but also hemicelluloses were stabilised by oxidative and reductive additives.

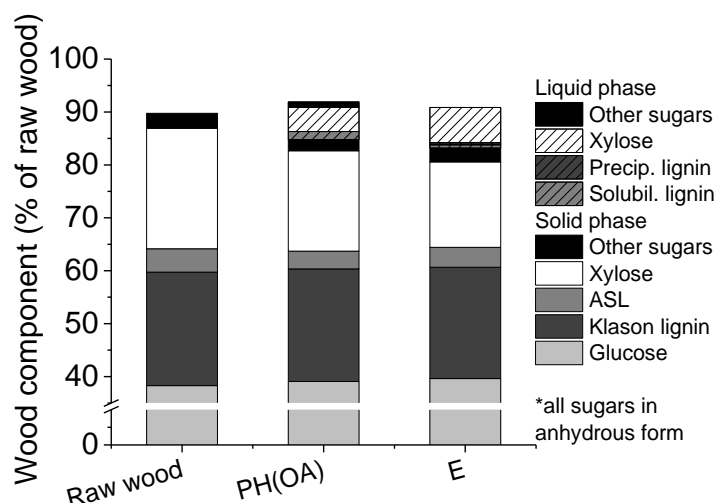


Figure 1. Mass balances of the selected pre-treatments

The intrinsic viscosity of the PH(OA) pulps was naturally higher than that of the reference SAQ pulp. This is associated with the removal of low molar mass hemicelluloses which is also reflected in xylose content. However, the DP of hemicellulose free cellulose in PH(OA) pulps should be lower than in the reference SAQ pulp due to acid prehydrolysis.

Rewetted zero-span strength of the non-refined samples was similar for all pre-treated pulps as opposed to that of the reference SAQ pulp. Since cellulose is the major load bearing constituent of pulp fibres, this behaviour can be explained by the random cleavage of cellulose glycosidic bonds in acidic prehydrolysis as confirmed by Gurnagul et al. [5].



Papermaking properties of the PH(OA) pulps as compared to the reference SAQ pulp are presented in Fig. 3. Similarly to the studies by Schild et al. [6] on eucalyptus and Testova [7] on birch wood, here, PH(OA)-SAQ pulp exhibits properties inferior to those of the reference SAQ pulp which again confirms the role of cellulose network integrity and hemicelluloses in papermaking. Therewith, stabilisation of carbohydrates had a positive effect on the strength properties, presumably, due to the higher xylan retention in pulp. This is particularly prominent for the PH(OA)-SAQ B pulp stabilised with sodium borohydride. Fig. 3 also revealed excellent papermaking properties of alkali pre-extracted pulp.

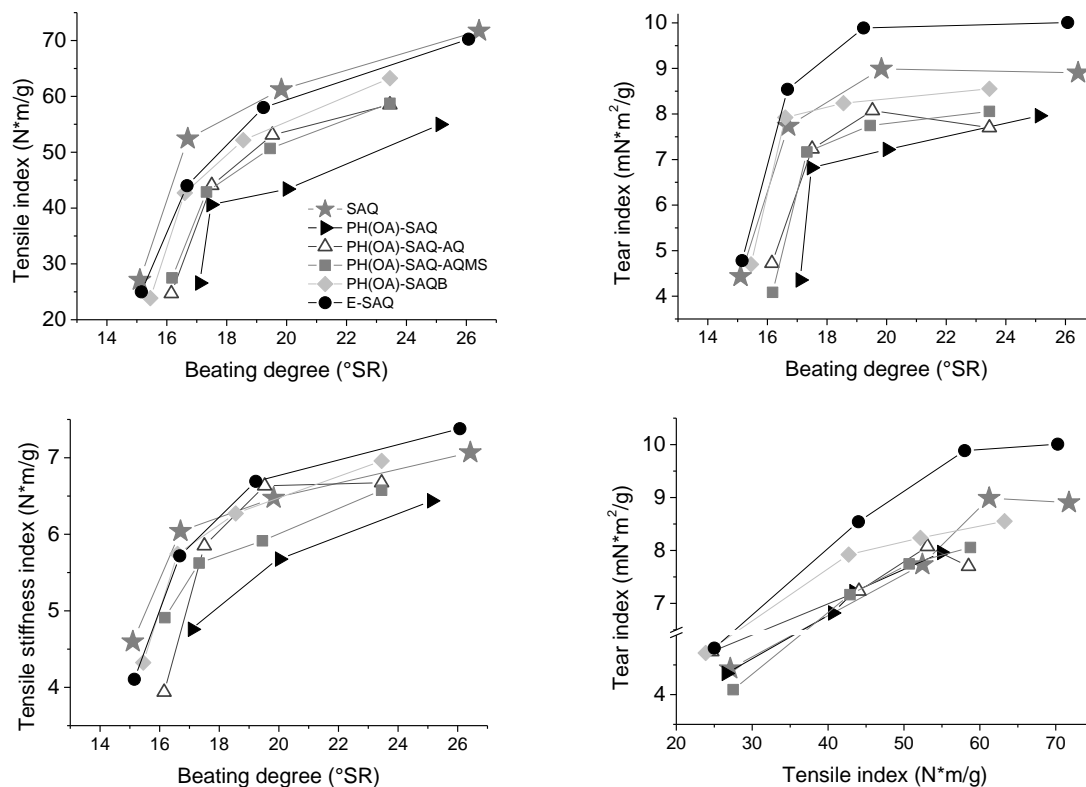


Figure 3. Pulp strength properties

To summarise the results of the present study, pre-treatment pulps have a potential in papermaking. Yield increasing additives demonstrated an ability to compensate for up to a half of the pulp yield loss induced by prehydrolysis. However, the most efficient additive, sodium borohydride at 1% charge had an inhibiting effect on delignification and longer pulping times were thus required to reach similar delignification level. Papermaking properties of the prehydrolysis pulp without stabilisation were inferior to that of the reference, where addition of stabilising agents, particularly sodium borohydride, enhanced those properties to the level close to that of the reference SAQ pulp. Alkali pre-



extraction pulping, on the other hand, yielded a product with the strength properties even slightly superior to those of the reference pulps which makes it a perfect candidate for papermaking applications. However, the economic feasibility of the studied processes is highly dependent on the added value of the products derived from hemicelluloses to compensate for the pulp yield loss.

Table 2. Properties of the unbleached pulps and pulps after O-stage

	SAQ pulp	E-SAQ	PH(OA)- SAQ	PH(OA)- SAQ-AQ	PH(OA)- SAQ-AQS	PH(OA)- SAQ B
	<i>Unbleached</i>					
H-factor	800	550	400	350	450	700
Yield, % of o.d. wood	50,4	46,6	42,7	44,3	45,5	46,3
Kappa number	19,8	17,9	19,8	15,6	16,0	16,1
Intr. viscosity, mL/g	1051	1123	1321	1342	1291	1221
	<i>Oxygen delignified</i>					
Yield, % of o.d. wood	49,6	44,7	41,9	43,3	44,6	46,0
Kappa number	14,0	12,1	12,9	10,6	11,3	9,0
Intr. viscosity, mL/g	945	878	1147	1112	1153	1014
Wet zero-span index, N·m/g	0,63	0,54	0,55	0,55	0,55	0,57
Xylan content, %	21,0	17,5	13,3	14,0	13,8	15,6

The authors would like to acknowledge TEKES – the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation, Andritz Oy, Danisco Sweeteners Oy, Metsä Fibre Oy, Stora Enso Oyj and UPM for financial support of the project.

#### Literature cited

1. Rydholm S.A. Pulping Processes. – Interscience Publishers, 1965. 1300 p.
2. Testova L., Vilonen K., Pynnonen H., Tenkanen M., Sixta H. Isolation of hemicelluloses from birch wood: distribution of wood components and preliminary trials in dehydration of hemicelluloses // Lenzinger Berichte. 2009. 87. p. 58-65.
3. Costabel L., Testova L., Alekhina M., Ruuttunen K., Sixta H. (2011) Alkaline pre-extraction of birch wood prior to alkaline pulping. 3rd Nordic Wood Biorefinery Conference. pp. 305-306. Stockholm, Sweden.
4. Sixta H., Potthast A., Krottschek A.W. Chemical pulping processes in "Handbook of pulp", edited by Sixta H. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. pp.109-509.
5. Gurnagul N., Page D.H., Paice M.G. The effect of cellulose degradation on the strength of wood pulp fibres // Nordic Pulp and Pap. Res. J. 1992. 7. p. 152-154.
6. Schild G., Sixta H., Testova L. Multifunctional alkaline pulping, delignification and hemicellulose extraction // Cellul. Chem. Technol. 2010. 44. p. 35-45.
7. Testova L. Hemicelluloses extraction from birch wood prior to kraft cooking: extraction optimisation and pulp properties investigations. Luleå University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Master's Thesis, 2006.



## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА КАЧЕСТВО ФОРМОВАНИЯ БУМАГОПОДОБНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.В. Дю<sup>1</sup>, Н.В. Сысоева<sup>1</sup>, А.И. Безлаковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск; Россия

<sup>2</sup>ОАО «Новгородский завод стекловолокна», г. В.Новгород, Россия

*Установлены закономерности влияния продолжительности процесса диспергирования на изменения длины и фракционного распределения ультра- и супер тонких базальтовых волокон. Проанализировано влияние длины базальтовых волокон на характеристики структуры и качество формование материала.*

## EFFECT OF A BASALT FIBER LENGTH ON THE FORMATION CHARACTER OF SIMILAR TO PAPER COMPOSITE

A.V. Dyu<sup>1</sup>, N.V. Sysoeva<sup>1</sup>, A.I. Bezlakovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University named by M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>“Novgorod Glass Fiber Plant” JSC, Novgorod, Russia

*Regularities of influence of desintegration process time on fiber's length variety and fractional allocation of ultra- and super thin basalt fibers have been estimated. Basalt fiber's length has been analyzed depend on materials characteristics.*

Базальтовые волокна всех марок обладают большой длиной, что является причиной возникновения проблем при производстве бумагоподобного материала на основе данного сырья на стадии массоподготовки. Роспуск волокнистого сырья без последующего диспергирования может привести к образованию крупных флокул в формирующемся полотне материала.

Целью данной работы было исследование структурно-размерных свойств базальтовых волокон и их влияние на качество формования бумагоподобных композитов. Для достижения цели были поставлены и решались следующие задачи:

- оценить влияние времени диспергирования суспензии на изменение длины и фракционного распределение базальтовых волокон;
- установить закономерности изменения характеристик структуры от длины базальтовых волокон.

В качестве объектов исследований были взяты две марки базальтовых волокон, отличающихся в первую очередь диаметром: базальтовое супертонкое волокно БСТВ (номинальный диаметр не более 3,0 мкм) и базальтовое ультратонкое волокно БУТВ (0,6±0,1 мкм). Отметим, что ульт-



тратонкое базальтовое волокно, новый волокнистый полуфабрикат, произведенный на Новгородском заводе стекловолкна, поэтому данных по длине этих волокон и их фракционном распределении, до сих пор не было.

Результаты измерения длины исходных, необработанных базальтовых волокон показывают, что в исходном волокне обеих марок средние значения длин в 2-3 раза выше по сравнению с целлюлозными волокнами, см. табл. 1. Полидисперсность волокон очень высокая, разница между минимальным и максимальным значением превышает 12 мм. Количество волокон длиной более 3 мм превышает 80 % от общей массы волокон, рис. 1. При этом количество волокон с большей длиной преобладает в супертонких волокнах (БСТВ).

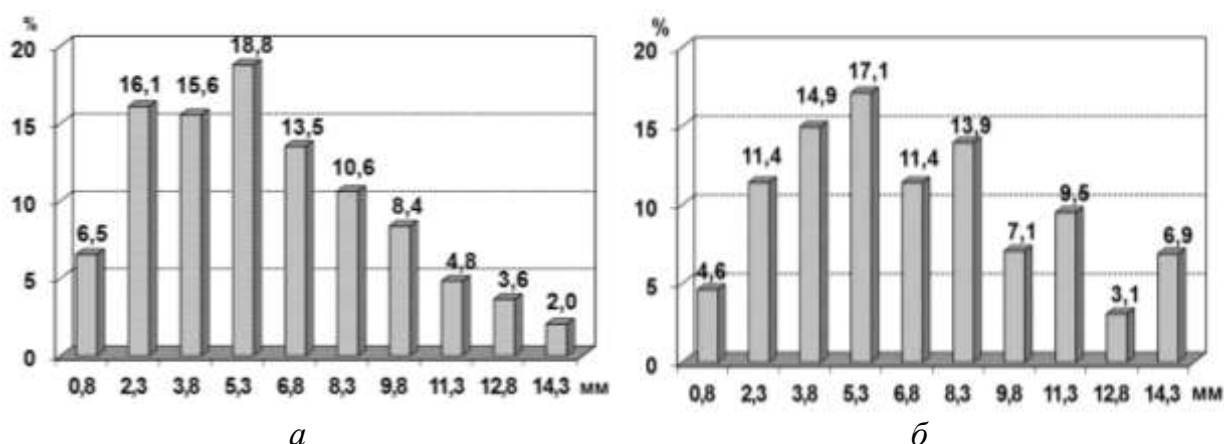


Рис.1. Диаграмма фракционного распределения по длине исходного базальтового волокна марок: а – БУТВ; б – БСТВ

Вполне закономерно, что волокна такой длины не пригодны для формирования равномерного листа. Поэтому были проведены исследования направленные на изучение влияния продолжительности диспергирования, и как следствие длины волокна на качество структуры получаемых материалов. Остальные факторы процесса получения образцов бумаги из базальтовых волокон поддерживали постоянными. В суспензии измеряли длину волокон. Качество формования оценивали по образцам лабораторного изготовления массой 100 г/м<sup>2</sup>. Результаты измерений представлены в табл.1.

В ходе исследований установлено закономерное уменьшение средней длины волокна при повышении времени диспергирования. При этом наблюдается накопление фракций волокон длиной не более 1 мм, проведенные исследования показали, что в случае базальтовых волокон, эта фракция не обладает бумагообразующими свойствами. Распределение во-



локон по фракциям, так же выравнивается, максимальная длина волокон уменьшается. Форма распределения становится близка к нормальной при максимальном времени диспергирования, рис. 2.

Таблица 1. Влияние продолжительности диспергирования на длину базальтовых волокон

Показатели измерений	Продолжительность диспергирования, мин						
	0	2	5	7	10	12	17
<b>БУТВ</b>							
Средневзвешенная длина волокна, мм	5,9	3,0	2,0	1,8	1,6	1,4	1,5
Среднеарифметическая длина волокна, мм	3,5	1,8	1,4	1,4	1,3	1,1	1,0
Количество мелкой фракции (длина менее 1 мм), %	0,3	1,7	3,1	3,0	4,3	6,8	9,7
Минимальная длина волокна, мм	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Максимальная длина волокна, мм	13,7	6,4	3,9	3,6	3,5	2,7	2,2
Вариация, %	80,9	79,9	62,6	50,0	47,9	47,8	51,3
<b>БСТВ</b>							
Средневзвешенная длина волокна, мм	6,7	3,3	2,6	2,4	1,7	1,6	1,2
Среднеарифметическая длина волокна, мм	4,1	2,6	1,6	2,0	1,3	1,3	1,0
Количество мелкой фракции (длина менее 1 мм), %	0,2	0,2	2,4	2,0	5,2	4,3	13,3
Минимальная длина волокна, мм	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Максимальная длина волокна, мм	14,8	6,4	6,1	4,7	3,1	2,8	2,3
Вариация, %	80,3	82,7	77,0	48,5	60,0	44,2	43,9

Отметим, что базальтовые волокна легко поддаются укорочению, т.е. обладают хрупкостью, представленные в табл. 1 данные подтверждают данный факт. Уже через 5 минут диспергирования средняя и максимальная длина волокон в обоих марках резко падает, что сопровождается снижением содержания крупных флокулов (16 мм), рис. 3.

Улучшение качества формования и как следствие равномерности просвета, по мере снижения средней длины базальтовых волокон, количественно выражено индексом формования, табл. 2. Для визуализации представленных данных на рис. 4 представлены фотографии образцов материала на просвет.



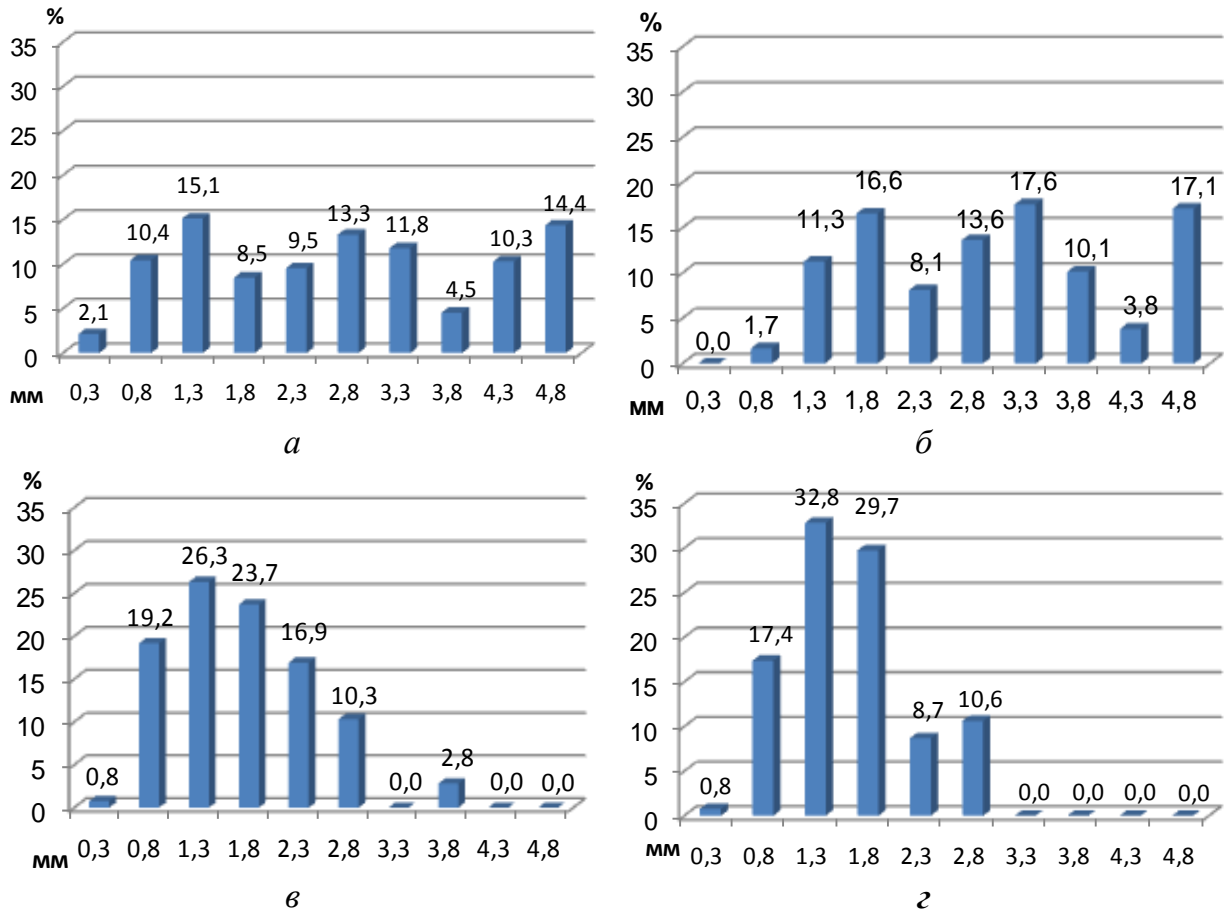


Рис. 2. Диаграмма фракционного состава по длине базальтового волокна марок *а, б* – БУТВ и БСТВ, 2 мин; *в, г* – БУТВ и БСТВ, 17 мин соответственно

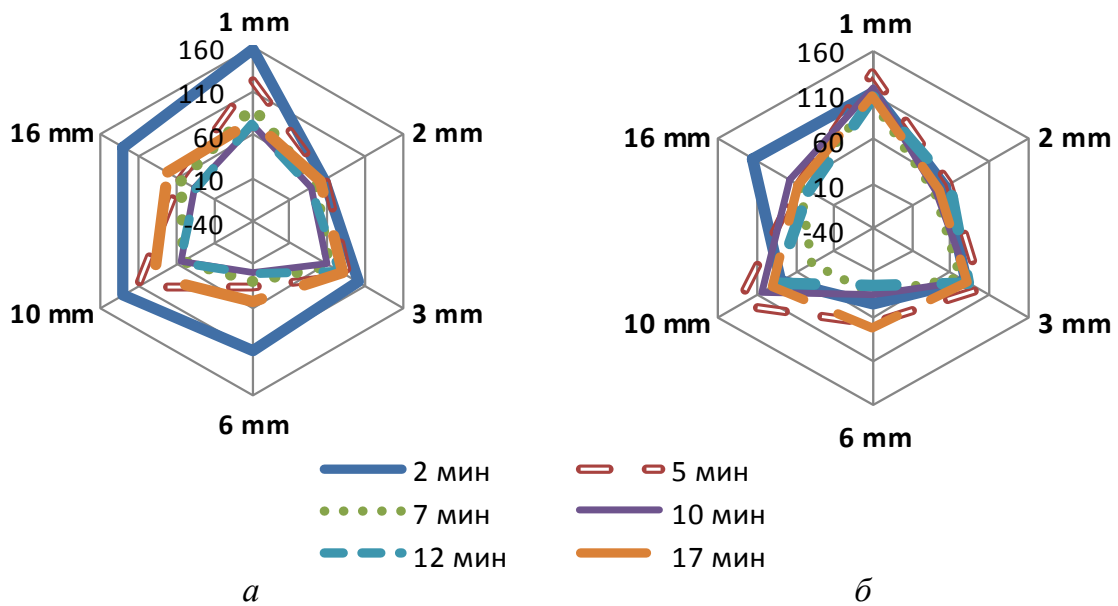
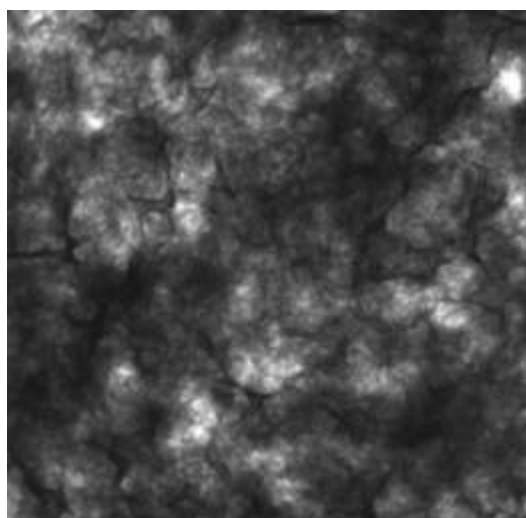


Рис. 3. Диаграммы распределения по размеру флокул в зависимости от времени диспергирования базальтовых волокон марки (*а*) БУТВ и (*б*) БСТВ

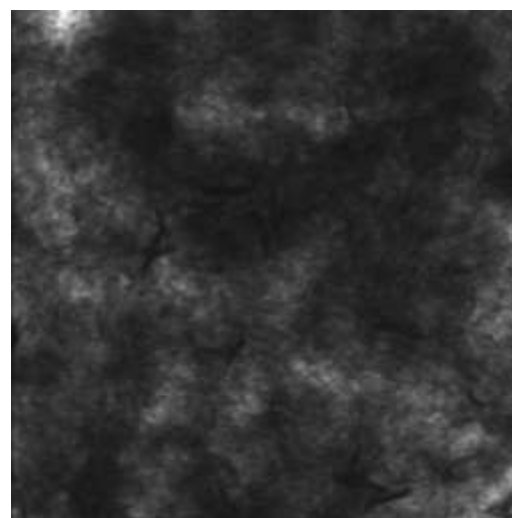


Таблица 2. Влияние продолжительности диспергирования волокнистой суспензии на индекс формования образцов материала

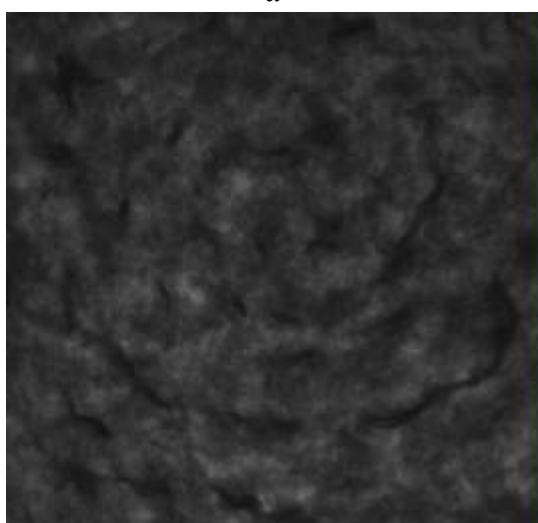
Характеристика	Марка волокна	Время диспергирования, мин					
		2	5	7	10	12	17
Индекс формования	БУТВ	597	452	288	279	283	260
	БСТВ	462	460	400	410	388	387



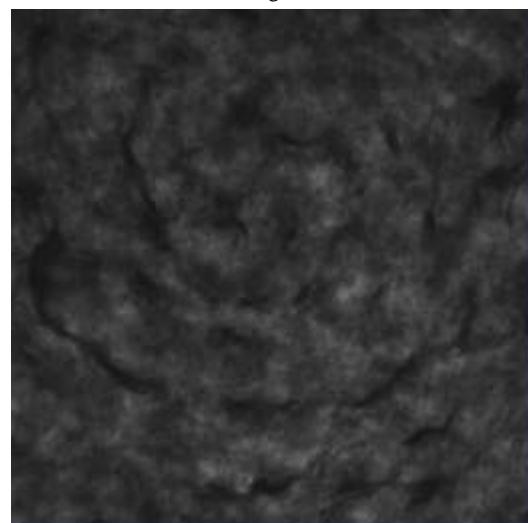
*a*



*б*



*в*



*г*

Рис. 4. Фотографии на просвет образцов из базальтовых волокон:  
*a, б* – БУТВ и БСТВ 2 мин; *в, г* – БУТВ и БСТВ 17 мин соответственно

Более наглядно влияние длины базальтовых волокон на структуру листа отмечено для марки БУТВ, что вероятно происходит вследствие не-большого диаметра данных волокон и из повышенной способностью к флокуляции, за счет большей гибкости. Данное предположение подтверждается представленными выше данными и графиками, рис. 3,*a*, 4,*a,в*.



По значениям индекса формования для образцов, полученных из волокон БУТВ, можно выделить переломное значение средневзвешенной длины 2 мм (соответствует времени диспергирования, 5 минут), ниже которой индекс формования резко снижается, табл. 2. В случае с волокнами марки БСТВ больший спад значений индекса формования также происходит после 5 мин продолжительности процесса диспергирования.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены зависимости изменения характеристик качества структуры от длины базальтовых волокон, используемых для получения бумагоподобных композиционных материалов. Получены кривые распределения базальтовых волокон по длине, позволяющие оценивать Полидисперсность волокон. Установлены «пороговые» значения продолжительности диспергирования и как следствие средней длины базальтовых волокон необходимой для значимого улучшения качества структуры листа.

Образцы, полученные в ходе исследований, были проанализированы на прочностные характеристики, полученные данные авторы представят в следующих работах.



## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ БУМАГ С РАЗНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

**Е.В. Багрецова<sup>1</sup>, Н.В. Сысоева<sup>1</sup>, В.К. Дубовый<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Северный Арктический федеральный университет, Архангельск, Россия

<sup>2</sup>С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, С. Петербург, Россия

*В статье проведена оценка влияния разных связующих на основе соединений алюминия на потребительские свойства фильтровальных бумаг из стеклянных волокон. Представлены данные свидетельствующие об избирательности влияния соединений алюминия на прочностные и фильтрующие свойства материалов.*

## THE COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE PROPERTIES OF FILTER PAPER WITH DIFFERENT BINDERS

**E.V. Bagrecova<sup>1</sup>, N.V. Sysoeva<sup>1</sup>, V.K. Dyboviy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Northern Arctic Federal University named by M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, St. Petersburg, Russia

*The article evaluated the influence of different binders on the basis of aluminum compounds on consumer properties of filter paper of glass fibers. The presents data testifying the selective of the influence of aluminum compounds on the strength and filtration properties of materials.*

Соединения алюминия, давно используются в целлюлозно-бумажной промышленности для разных целей, например, алюминат натрия как коагулянт на стадии очистки стоков или сернокислый алюминий для регулирования рН среды в массоподготовительных отделах производства бумаги и картона. Широкое использование соединений алюминия обусловлено их доступностью и низкой стоимостью. В случае производства материалов из стеклянных волокон соединения алюминия могут использоваться как связующие добавки, с целью улучшения потребительских свойств, за счет сохранения минеральной природы материала.

Ранее проведенные исследования, неоднократно подтверждали пригодность использования сернокислого алюминия и алюмината натрия в качестве связующих для фильтровальных бумаг из стекловолокна. В данной работе представлены характеристики качества этих материалов по сравнению с образцами, сочетающими алюминат натрия и сернокислый алюминий в одной системе связеобразования (далее, двухкомпонентная система).



В ходе исследования определяли основные свойства, характерные для фильтровальных материалов, предназначенных для фильтрации как жидких, так и воздушных сред. Все образцы изготавливали в лабораторных условиях из микротонкого стеклянного волокна с номинальным диаметром 0,25 мкм, массой 100 г/м<sup>2</sup>. Расход связующих поддерживали постоянным на уровне 20 % по массе образцов. Другие переменные факторы процесса получения лабораторных образцов поддерживали на одном уровне (концентрация, продолжительность диспергирования и др.). Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица. Сравнительная характеристика качества образцов стекловолокнистых материалов с разным связующим

Показатель	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NaAlO <sub>2</sub>	Двухкомпонентное связующее Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + NaAlO <sub>2</sub>
Физико-механические свойства			
Средняя толщина образца, мкм	570	580	580
Индекс формования	158	298	171
Пористость по Бендсену, мл/мин	3960	> 5000	2360
Шероховатость по Бендсену, мл/мин	3100	3730	3015
Воздухопроницаемость по Герлею, с	3,0	< 0	6,0
Разрушающее напряжение, МПа	0,43	0,59	0,63
Фильтрующие свойства			
Капиллярная впитываемость (на высоту 180 мм), мин	12,3	13,0	11,6
Влагопоглощение, %	630	550	410
Фильтрующая способность, с	100,0	122,0	117,5

Прочность для фильтровальных бумаг имеет второстепенное значение, и должна быть достаточной для выдерживания эксплуатационных нагрузок, например, давление воздуха или потока жидкости. В большинстве случаев требуемый диапазон прочности для фильтровальных материалов колеблется от 0,4 до 1,0 МПа. Из данных представленных в таблице видно, что значения прочности образцов с сернокислым алюминием находится на нижнем уровне рекомендованных значений. Наибольшие значения прочности наблюдались у образцов с двухкомпонентной системой связующего, что согласуется с правилом аддитивности для волокнистых композитов.



Наибольшее значение для фильтровальных бумаг имеют характеристики структуры и фильтрующие свойства, именно эти характеристики подлежали сравнению при оценке образцов с разным связующим.

Для того чтобы иметь представление о структуре материала использовали прямые и косвенные методы оценки. Равномерность структуры фильтровальной бумаги оценивали по индексу формования, наилучшие значения отмечены также при использовании сернокислого алюминия, рис. 1. В этих образцах не наблюдается крупных флоккул, количественное подтверждение этому представлено на рис. 2.

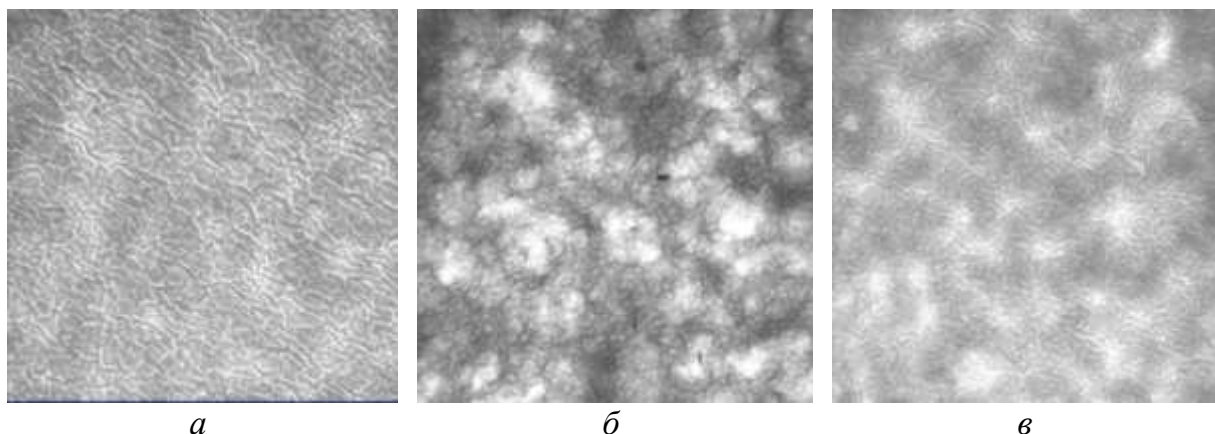


Рис. 1. Структура образцов стекловолоконистых материалов на просвет при использовании в качестве связующего: *а* – сернокислого алюминия; *б* – алюмината натрия; *в* – двухкомпонентной системы

Наибольшая неравномерность просвета выявлена у образцов с алюминатом натрия, количество крупных флоккул в этих образцах максимально, рис. 2.

Состояние капиллярно-пористой структуры для фильтровальных материалов определяет его фильтрующие свойства. Из приведенной таблицы видно, что фильтрующие свойства в целом лучше у фильтровального материала, с использованием в качестве связующего сернокислого алюминия. Это напрямую связано и хорошо согласуется с толщиной материала и его пористостью, а также это взаимосвязано с просветом.

Для воздушных фильтров важны такие характеристики, как воздухопроницаемость и пористость. Эти характеристики взаимосвязаны и поэтому их влияние на свойства фильтровальных материалов нужно оценивать в совокупности. При минимальной пористости образцов значения воздухопроницаемости будет завышено, т.е. производительность воздушных фильтров ниже, требуется больше времени для прохождения заданного



объема воздуха, а значит медленнее идет процесс фильтрации. Это наблюдается для образцов с двухкомпонентной системой связующего.

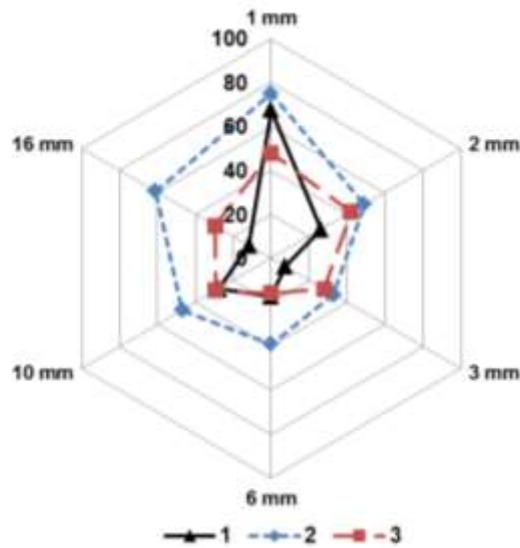


Рис. 2. Влияние связующего на распределение по размеру флоккул: 1 – сернокислый алюминий; 2 – алюминат натрия; 3 – двухкомпонентная система

Необходимо отметить, что значения пористости и воздухопроницаемости для образцов с алюминатом натрия оказались за пределами рабочего диапазона измерений прибора, вероятно, это произошло из-за сильной неравномерности структуры исследуемых образцов.

Качество фильтров для очистки жидких сред оценивают по фильтрующей способности, для сепарационных материалов важны влагоемкость и капиллярная впитываемость. Лучшие значения фильтрующей способности и влагоемкости, как и предполагалось, обнаружил материал с сернокислым алюминием.

Таким образом, сравнительная характеристика вида связующего показала, что для получения наилучших фильтрующих свойств надо отдавать предпочтение сернокислому алюминию как связующему агенту; для значительного повышения прочности – двухкомпонентной системе связующего. Для сохранения баланса хорошая прочность, удовлетворительные фильтрующие свойства рекомендуется использовать алюминат натрия.



## ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН

М.А. Мишненкова<sup>1</sup>, В.К. Дубовый<sup>1</sup>, А.И. Безлаковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Технологический Университет Растительных Полимеров, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Новгородский завод стекловолокна», г. В. Новгород, Россия

*Установлена закономерность влияния диаметра стеклянных волокон на прочностные и фильтровальные свойства бумагоподобных композитов. А также проанализировано влияние расхода связующего на технологические параметры фильтровального материала.*

## EFFECT OF A GLASS FIBER DIAMETER ON THE PROPERTIES OF FILTER MATERIALS BASED ON MINERAL FIBER

M.A. Mishnenkova<sup>1</sup>, V.K. Dybovy<sup>1</sup>, A.I. Bezlakovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>“Novgorod Glass Fiber Plant” JSC, Novgorod, Russia

*Regularities of influence of the glass fiber diameter on the filter and the strength properties of similar to paper composites. And also analyzed the influence of the binder on the technological parameters of the filter material.*

Фильтровальные материалы должны сочетать низкое аэродинамическое сопротивление с высоким улавливающим эффектом частиц сублимированного характера, а также отличаться повышенной долговечностью в агрессивных условиях эксплуатации. В последнее время фильтровальные материалы для очистки воздуха изготавливаются на основе целлюлозы, иногда с добавками других минеральных волокон. Эти материалы обеспечивают очистку воздуха с эффективностью не более 99,999 %. Они обладают повышенной горючестью и пылимостью, что вызывает вторичное загрязнение как фильтруемой среды, так и окружающей среды в целом.

Основными параметрами фильтрации являются эффективность улавливания аэрозольных частиц и аэродинамическое сопротивление волокнистого слоя. Но помимо фильтрационных свойств волокнистого материала следует учитывать и другие их свойства. Большое значение имеет прочность материала на разрыв, зависящая от целого ряда факторов – природы и диаметра волокон, структуры материала, наличие упрочняющих добавок, повышающих адгезию между волокнами, и других.





В результате вышеизложенного, необходимо использовать такое сырье, которое бы удовлетворяло всем требованиям к конечному продукту. И на данный момент этим сырьем является минеральные волокна, а именно стеклянные волокна, которые обладают целым комплексом свойств, принципиально недостижимых у материалов на основе растительных волокон. Это высокие термо-, хемо- и биостойкость, устойчивость к действию различного рода излучений, в том числе и достаточно жестких (ультрафиолетовых и гамма), тепло-, шумоизоляция, высокие фильтрующие характеристики и целый ряд других барьерных свойств.

Для получения фильтровальных материалов на основе минеральных волокон необходимо определить основные технологические параметры, а именно композицию по волокну, расход связующего, масса  $1 \text{ м}^2$  и их влияние на потребительские свойства. Для изучения свойств фильтровального материала, использовалась смешанная композиция из волокон разного диаметра, взятых в различном соотношении. Во всех изготовленных образцах определялись прочность на разрыв, коэффициент сопротивления потоку воздуха, коэффициент проницаемости (задерживающая способность) и капиллярная впитываемость.

Наиболее удобным методом исследования совместного влияния ряда факторов на тот или иной показатель качества материала является многофакторный эксперимент, позволяющий изменить все интересующие исследования параметры по оптимально составленной программе. Для выяснения одновременного влияния природы и количества четырех видов минеральных волокон на прочностные и фильтровальные характеристики материала был проведен эксперимент по симплекс-решетчатому плану второго порядка для четырех переменных (критерию Стьюдента).

На составлении композиции фильтровального материала по волокну были использованы стеклянные волокна следующих марок: нанотонкое волокно НТВ-0,1 (номинальный диаметр 0,1 мкм); микротонкое волокно МТВ-0,25 ( $D=0,25$  мкм); микротонкое волокно МТВ-0,4 ( $D=0,4$  мкм) и ультратонкое волокно ( $D=0,6$  мкм).

В результате проведенных испытаний были полученные данные и выявлена зависимость свойств фильтровальных материалов от диаметра используемого стекловолокна, рис. 1.

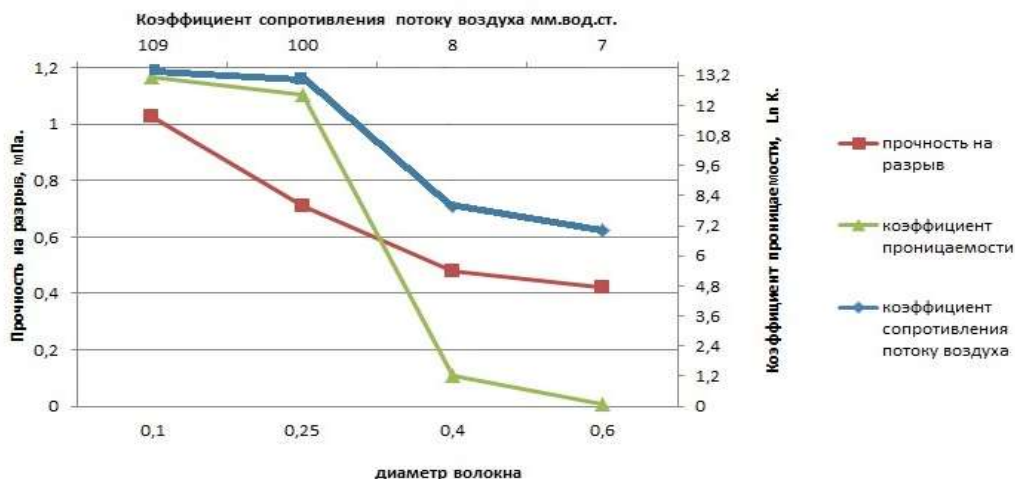


Рис. 1. Зависимость прочностных и фильтровальных свойств бумагоподобных композитов от диаметра волокна.

Обобщая данные по изучению характеристик качества фильтровальной бумаги в зависимости от композиции по волокну можно сделать следующий вывод, что по мере повышения диаметра стеклянных волокон, используемых в композиции бумаги, прочность на разрыв и эффективность очистки ухудшаются при одновременном улучшении коэффициента сопротивления потоку воздуха (абсолютные значения минимальны). Полученные зависимости позволяют прогнозировать качество готовой продукции, путем регулирования композиции по волокну, т.е. получать материалы с повышенными прочностными или фильтрующими свойствами, в зависимости от требований потребителя.

В результате испытаний получена композиция минеральных волокон: 25 % – 0,1 мкм; 25 % – 0,25 мкм; 25 % – 0,4 мкм; 25 % – 0,6 мкм, которая удовлетворяет потребительские характеристики фильтровальной бумаги для сверхтонкой очистки газоздушных сред: разрывная прочность – 0,79 МПа, коэффициент проницаемости по масляному туману – 0,00004 %, коэффициент сопротивлению потоку воздуха – 47 мм.вод.ст. Выше указанные характеристики являются основополагающими для данного вида фильтровальной бумаги. Завышенные значения коэффициента сопротивления потоку воздуха, может быть уменьшена варьированием расхода связующего, т.к. наноразмерность частиц связующего оказывает существенное влияние на свойства бумаги. На основании выдвинутой гипотезы были проведены исследования по влиянию расхода связующего на свойства фильтровальной бумаги, с вышеуказанной композицией, и были сделаны выводы, что увеличение расхода сульфата алюминия от 5 до



20 % (в пересчете на  $Al_2O_3$ ), по отношению к общей массе, приводит к увеличению прочности на разрыв и коэффициента проницаемости, при этом значительно уменьшается коэффициент сопротивления потоку воздуха. А также бумага с 5 % содержанием связующего удовлетворяет потребительским характеристикам фильтровальных бумаг для сверхтонкой очистки газоздушных сред.

На основании проведенных исследований была выдвинута гипотеза, что с увеличением массы  $1\text{ м}^2$  при прочих равных условиях может быть получен материал полностью удовлетворяющий требованиям предъявляемым к фильтровальным бумагам для сверхтонкой очистки газоздушных сред. В результате этой гипотезы были получены и проанализированы образцы бумагоподобных композитов, полученные данные будут представлены в дальнейших работах.

Подводя итоги необходимо отметить, что проведенные исследования дали возможность получить фильтровальные виды бумаг для сверхтонкой очистки газоздушных сред необходимые на сегодняшний день многим отраслям промышленности с целью внедрения в Российской Федерации инновационных наукоемких технологий.



## ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН С ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ

Н.О. Русанова<sup>1</sup>, Н.В. Сысоева<sup>2</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, В.К. Дубовый<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. Санкт-Петербург, Россия

*Различные типы загрязнения промышленности привели к развитию новых методов очистки. Использование современных технологий с многослойными фильтрами является перспективным методом. Эффективность фильтрации может быть повышена путем включения в состав мембранного слоя полиэлектролитных комплексов на основе биополимеров.*

## FILTER MATERIALS BASED ON MINERAL FIBERS WITH A POLYMER LAYER

N.O. Rusanova<sup>1</sup>, N.V. Sysoeva<sup>2</sup>, O.S. Brovko<sup>1</sup>, V.K. Dyboviy<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of environmental problems of the North, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>Northern Arctic Federal University named by M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

<sup>3</sup>St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, St. Petersburg, Russia

*Different types of industry pollution lead to the development of new purification methods. Using modern technology with multi-layer filters is perspective method. Efficiency of filtration can be enhanced by the way of including into composition of membrane layer poly-electrolytic complex on basis of biopolymers.*

Разработка новых способов очистки многокомпонентных сточных вод, позволяющих повысить эффективность очистки по различным типам загрязнений, является актуальной задачей. Перспективным направлением для решения таких задач является использование современных технологий с применением многослойных фильтров.

Эффективность фильтрации может быть усилена путем включения в композицию поверхностного мембранного слоя из полиэлектролитного комплекса (ПЭК) на основе природных полимеров: водорастворимого сульфированного лигнина (лигносульфоната – ЛС) и хитозана (ХТ). Мембранная фильтрация является инновационной технологией на мировом рынке очистки жидких и газовых сред. Мембранные процессы имеют ряд достоинств по сравнению с другими способами разделения: не требуют химических реагентов, т.е. экологически чисты, обычно протекают без из-



менения фазового состояния воды и примесей, универсальны, малоэнергоёмки.

Важной задачей исследований являлся подбор оптимальных по структуре и свойствам подложек для нанесения мембранного слоя ПЭК, удовлетворяющих всем требованиям [1]. В данной работе в качестве подложки для мембранного слоя ПЭК, использовали минеральноволокнистые композиты, отличающиеся хорошей фильтрующей способностью и устойчивостью к действию агрессивных сред в широком диапазоне рН. Ранее нами было подтверждено хорошее сродство подложки к ПЭК и удовлетворительная степень его удержания даже в щелочной среде, что согласуется с особенностями интерполимерного комплексообразования системы ЛС-ХТ [2,3].

Для разработки оптимальной композиции подложки изготавливали серии лабораторных образцов массой  $100 \text{ г/м}^2$ , отличающихся по виду используемых волокон и связующего. В качестве волокон использовали стеклянные и базальтовые с разным номинальным диаметром. Роль связующих в формировании механических и поверхностных свойств подложки для мембран так же важна, как и роль волокна. В качестве связующих использовали соединения алюминия (глинозём, алюминат натрия и их сочетание) с разным расходом и клея ПВА с расходом 5 %.

Отметим, что все исследуемые образцы имели удовлетворительный уровень механической прочности, поэтому ниже представим результаты исследований фильтрующих свойств подложки до и после нанесения ПЭК.

Одной из важнейших характеристик фильтровальных материалов является фильтрующая способность, описываемая как время, затрачиваемое для фильтрации заданного объема жидкости. Снижение времени фильтрации, отмеченное при повышении среднего диаметра волокон в композиции подложки, обусловлено образованием более крупнопористой структуры материала и справедливо для образцов из стеклянных и базальтовых волокон. Повышение расхода связующего закономерно, приводит к увеличению времени фильтрации, рис. 1.

Оценку эффективности фильтрации ( $\mathcal{E}$ , %) проводили по 0,5 %-ной суспензии каолина, которую отфильтровывали через исследуемые образцы. В получаемом фильтрате контролировали размер частиц ( $D$ , нм), перешедших в фильтрат, и динамический уровень светорассеивания ( $Y$ , %). Последний показатель является относительным, однако по нему можно судить о количестве частиц, перешедших в раствор: чем меньше уровень



светорассеивания, тем меньше частиц перешло в раствор. Результаты представлены в табл. 1.

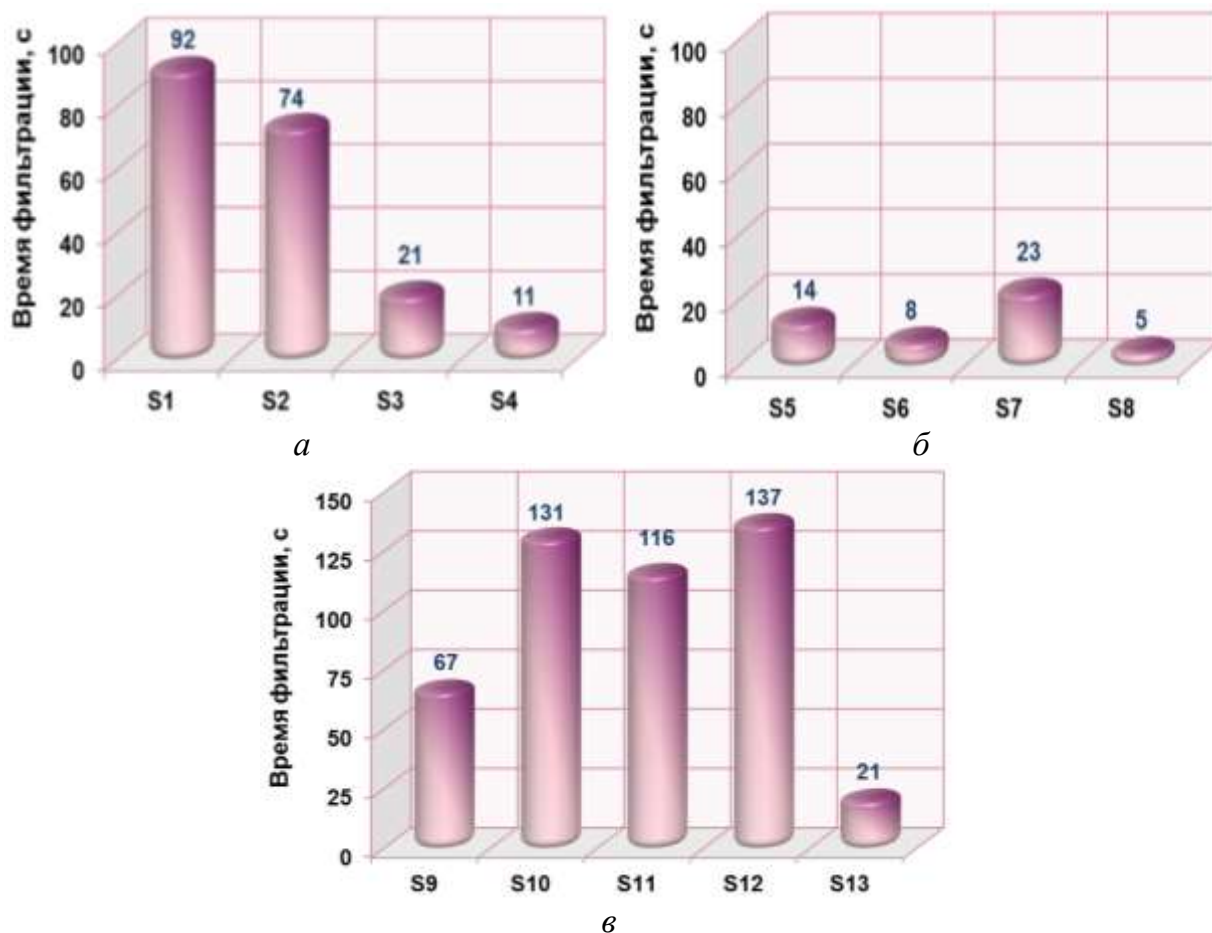


Рис. 1. Фильтрующая способность подложки из стеклянных (*а*) и базальтовых (*б*), а также с разным связующим (*в*). Обозначение серий см. в табл.1.

Размер частиц в фильтратах всех исследуемых образцов был велик и колебался от 600 до 6000 нм, уровень светорассеивания при этом значительно уменьшился. Результаты, полученные на образцах из nano тонких волокон ( $S_1$ ), не оправдали ожидания. Наилучшие результаты для подложек без комплекса были получены на образцах промышленного изготовления из стеклянных волокон ( $S_4$ ), а также для образцов  $S_9$  и  $S_{11}$ . Уровень светорассеивания для них был минимальным, т.е. хоть крупные частицы и перешли в фильтрат, но количество их очень мало.

Важной задачей при разработке фильтровальных материалов является сохранение баланса между производительностью фильтров и высоким качеством очистки. Одним из путей решения данной проблемы является создание многослойных фильтров с разным размером пор в объеме материала. Для моделирования таких фильтров был получен двухслойный ком-



позит ( $S_7$ ), состоящий из нижнего слоя грубых базальтовых волокон номинальным диаметром 0,7 мкм и верхнего слоя микротонких стеклянных волокон – 0,25 мкм, с равным соотношением слоев. При этом послойное очищение обеспечивает высокую степень очистки от взвешенных частиц, что и наблюдается по данным таблицы.

Таблица 1. Результаты оценки эффективности очистки суспензии каолина минеральноволокнистой подложки до и после нанесения ПЭК

Серия	Номинальный диаметр волокна, мкм	Вид и расход связующего	У, %		Э, %		D, мкм	
			без ПЭК	с ПЭК	без ПЭК	с ПЭК	без ПЭК	с ПЭК
Исходная суспензия каолина, $c=0,5$ %			316,25				1-6	
Подложка из стеклянных волокон								
$S_1$	0,1	$Al_2(SO_4)_3$ , 20 %	174,2	116,4	44,9	63,2	0,7-6	0,7-6
$S_2$	0,25		121,9	20,0	61,4	93,7	2,5-6	2,5-6
$S_3$	0,4		112,3	157,0	64,5	50,4	0,6-6	1,5-6
$S_4$	Промышленный образец	–	5,77	205,4	98,2	35,1	2-6	0,5-6
Подложка из базальтовых волокон								
$S_5$	0,7	$Al_2(SO_4)_3$ , 20%	53,6	181,5	83,0	42,6	1-6	1-6
$S_6$	1,5-3,0		62,5	259	80,2	18,1	2,5-6	0,7-6
$S_7$	Двухслойный, с добавкой стекловолокна		6,40	123	98,0	61,1	0,6-3,9	0,7-6
$S_8$	Промышленный образец	–	104,5	187,5	67,0	40,7	2,5-6	0,7-6
Подложка с разным связующим								
$S_9$	микротонкое стекловолокно 0,25 мкм	$Al_2(SO_4)_3$ , 10%	3,88	210	98,8	33,6	1-6	6
$S_{10}$		$Al_2(SO_4)_3$ , 40%	153,0	231,7	51,6	26,7	0,8-6	1,5, 6
$S_{11}$		Двухкомпонентная система, 10 %	18,9	125	94,0	60,5	0,6-6	1-6
$S_{12}$		Двухкомпонентная система, 40 %	91,1	11,1	71,2	96,5	2-6	0,5-6
$S_{13}$		ПВА, 5 %	177,6	89,5	43,8	71,7	0,6-6	2-6

Оценивая влияние расхода соединений алюминия, наилучшие результаты получили при низком расходе, 10 %. Ухудшение фильтрующих характеристик при увеличении расхода связующих происходит за счёт «закупорки» пор в структуре материала. Использование ПВА в качестве связующего, оказалось наименее эффективным.



Необходимо отметить, что почти во всех случаях нанесение ПЭК приводит к ухудшению эффективности очистки. Причину подобного явления можно объяснить особенностью нанесения ПЭК на подложку. Вопреки ожиданию, ПЭК не образовал мембранной пленки на поверхности подложки, большая часть ПЭК проникла в структуру, максимальная глубина пропитки наблюдалась в местах микросжатий, образованных при усадке полотна, рис. 2.

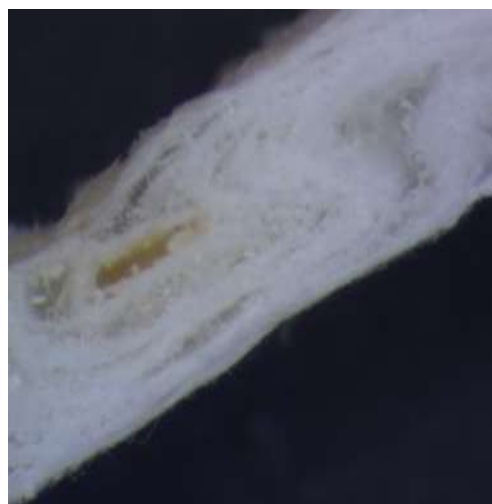


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов подложек, с нанесённым на них ПЭК

Возможность повышения эффективности очистки было выявлено в результате выдерживания комплексов ПЭК на подложке, в течение 48 часов. Наилучшие результаты были получены для двухслойных образцов ( $Y=2,59\%$ ) вероятно за счет набухания ПЭК. Однако, стабильных результатов получено не было.

Наибольшую достоверность ожидали получить при очистке промышленных стоков, для этого были оценивали эффективность очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства отобранных после смешения стоков производства целлюлозы и производства картона ОАО «Архангельский ЦБК», наилучшие результаты представлены в табл. 2. Необходимо отметить общий невысокий уровень очистки сточных вод. Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют об ухудшении эффективности очистки сточных вод после нанесения ПЭК на подложку. Наилучшие результаты получены на образцах из стеклянных микротонких волокон лабораторного и промышленного изготовления ( $S_2, S_4$ ), а также двухслойного образца ( $S_7$ ).

Таблица 2. Результаты очистки сточной воды

Серия	Y, %		Э, %		D, мкм	
	без ПЭК	с ПЭК	без ПЭК	с ПЭК	без ПЭК	с ПЭК
$S_1$	18,70	56,32	75,6	26,5	0,1-6,0	0,1-6,0
$S_2$	7,75	34,05	89,9	55,6	0,15-1,0; 4,5-6,0	0,5-6,0
$S_4$	21,01	47,74	72,6	37,7	0,35-6,0	0,6-6,0
$S_7$	17,6	53,22	77,0	30,5	0,1-6,0	0,5-6,0





Необходимо отметить, что в ходе исследований были выявлены слабые места, в том числе проскок частиц макроразмера через фильтрующий материал (6,0 мкм), что обуславливает необходимость получения подложки с заданным размером пор, для повышения эффективности удержания частиц. Анализ результатов показал, что нанесение ПЭК на подложку приводит к снижению качества очистки по сравнению с образцами подложки без комплексов, что обуславливает необходимость дальнейших исследований с учетом особенностей нанесения комплекса на подложку, а также свойств самой подложки.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-9880\_a) и междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-45-2012).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанова, Н.О. Мембранные фильтры на основе минеральноволоконистых композитов для очистки промышленных стоков // Н.О. Русанова, Н.В. Сысоева, О.С. Бровко, В.К. Дубовый, О.Н. Дранишникова // Научные обоснования эффективных систем производства бумаги флютинга, тест-лайнера и гофрокартона. Материалы 14-ой междунар. науч.-техн. конф. Каравачево, 21-25 мая 2013, С.87-91.

2. Паламарчук, И.А. Кооперативные взаимодействия в системе лигно-сульфонат – хитозан. // И.А. Паламарчук, Н.А. Макаревич, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, Н.И. Афанасьев // Химия растительного сырья. Барнаул. 2008. № 4. С. 24–29.

3. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Вишнякова А.П., Макаревич Н.А. Влияние ионной силы раствора на комплексообразование сульфопроизводных биополимера лигнина и хитозана // Химия растительного сырья 2011, №2, с. 57-64.



## **ВЛИЯНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ДЛИНЫ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН НА КАЧЕСТВО БУМАГОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**Н.В. Сысоева, В.В. Коваленко**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Изучено влияние средней длины стеклянных волокон на изменение характеристик качества и структуры бумагоподобных материалов фильтровального назначения. Установлен механизм разрушения бумагоподобных материалов на основе стеклянных волокон, свидетельствующий о выдёргивании волокон из структуры, а не их разрушение при приложении растягивающих нагрузок. Определено критическое значение длины микро- и нанотонких стеклянных волокон, после которого наблюдается спад фильтрующих и прочностных характеристик материалов.*

## **THE EFFECT OF THE GLASS FIBER CRITICAL LENGTH ON QUALITY OF THE PAPER-LIKE FILTER MATERIALS**

**N.V. Sysoeva, V.V. Kovalenko**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The influence of the medium-length glass fibers to the characteristics of the quality and structure of the paper-like filter materials has been studied. The mechanism of destruction of the paper-like filter materials based on glass, indicating that applying a tensile stress leads to the fibers being pulled out from structure but not destroyed, has been established. The critical value of the length of micro-and nanothin glass fibers after which the decrease of filtering and durability characteristics of the materials is noted, has also been established.*

Полный текст работы будет опубликован в ИВУЗ. Лесной журнал, 2013, № 6



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРАХМАЛА В ВОЛОКНАХ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ И ОБОРОТНОЙ ВОДЕ

**Е.В. Новожилов, Е.В. Смирнов, И.В. Тышкунова**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*При повторных циклах использования макулатуры происходит накопление крахмала в массе и оборотной воде. Чтобы найти эффективные методы борьбы с накоплением крахмала необходимо знать его количество. В данном исследовании предложены методы количественного определения крахмала, основанные на его ферментативной деструкции амилолитическими ферментами.*

## DETERMINATION OF STARCH FROM FRACTIONS OF REPULPED STOCK AND CIRCULATING WATER

**E.V. Novozhilov, E.V. Smirnov, I.V. Tyshkunova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*Accumulation of starch occurs in the mass and circulating water in repeated cycles of using repulped stock. It is necessary to know quantity of starch in order to find effective methods for dealing with it's accumulation. In this research proposed methods for quantitative determination of starch based on its enzymatic degradation by amylolytic enzymes.*

В производстве гофротары различные виды крахмала используются для повышения прочности, для склейки слоев картона, для поверхностной проклейки [1]. В результате суммарный расход крахмалопродуктов оказывается достаточно большим, только для склеивания отдельных слоев гофрокартона дозировка крахмального связующего может составлять 20...50 кг/т волокна [2]. При повторном использовании макулатуры отработанный крахмал накапливается в микроструктуре вторичных волокон и в оборотной воде.

Содержащиеся в макулатуре различные виды крахмала в очередном цикле переработки сырья оказывают отрицательное влияние на прочностные свойства бумажной продукции [3]. Процесс переработки макулатуры сопровождается технологическими трудностями: увеличивается расход пара на сушку и уменьшается производительность бумагоделательной машины. Одной из задач подготовки макулатурной массы из гофротары является удаление примесей, в том числе крахмального связующего. Чтобы разработать эффективные методы борьбы с отработанным крахмалом, необходимо определить его количество.



Цель работы – определить содержание крахмала во фракциях волокон макулатурной массы и оборотной воде.

В работе использовали пробы длиноволокнистой фракции (ДВФ) и коротковолокнистой фракции (КВФ), взятые из производственного потока Сухонского ЦБК. Пробы волокон были отжаты до сухости 24...25 % для отделения основного объема оборотной воды.

Для определения крахмала в волокнах макулатурной массы и в оборотной воде использовали амилолитические ферменты, которые селективно деструктируют компоненты крахмала.  $\alpha$ -амилаза разрушает крахмал до декстринов, а глюкоамилаза отщепляет глюкозу не только от молекул крахмала, но и от декстринов, образовавшихся при действии  $\alpha$ -амилазы. Далее глюкозу в растворе можно определить известными методами. В работе применяли препараты компании Novozymes (Дания):  $\alpha$ -амилазу Aquazym 120 L, глюкоамилазу Saczyme, а также препарат Duozyme, в состав которого входят оба фермента:  $\alpha$ -амилаза и глюкоамилаза.

Ранее уже проводили обработку КВФ и ДВФ препаратами амилолитических ферментов с суммарным расходом до 7 мг/г волокна [2]. О степени деструкции крахмала судили по увеличению концентрации общих РВ [4]. Растворение крахмала было низким – не более 0,5 % от волокна.

С учетом этого в данном исследовании был проверен очень большой расход ферментов: дозировка  $\alpha$ -амилазы Aquazym 120 L составляла 50 мг/г волокна, глюкоамилазы Saczyme – 20 мг/г волокна. Обработку суспензии волокон концентрацией 3 % проводили при температуре 50 °С: действие  $\alpha$ -амилазы продолжалось 3 часа, затем добавляли глюкоамилазу и выдерживали еще 2 часа.

В контрольном опыте при обработке фракций водой при температуре 50 °С некоторая часть крахмала была растворена из волокон и затем удалена при промывке массы. По методу с динитросалициловой кислотой [4] в растворе были обнаружены редуцирующие сахара (РС) в количестве 2,7...2,9 мг/г волокна.

Обработку фракций препаратами амилолитических ферментов проводили последовательно. После обработки  $\alpha$ -амилазой была проведена обработка глюкоамилазой для разрушения декстринов до глюкозы. При такой схеме действия амилолитических ферментов во фракциях ДВФ и КВФ были определены РС в количестве 21,3...21,8 мг/г волокна, что соответствует содержанию крахмала 19,2...19,6 мг/г волокна.

Таким образом, при большом расходе амилаз удалось определить крахмал в количестве около 20 кг/т волокна. Содержание крахмала в во-



локнах макулатурной массы изначально неизвестно, оно зависит от ряда факторов, в том числе от количества циклов переработки вторичных волокон. Однако, исходя из расхода крахмалопродуктов при изготовлении гофротары, содержание крахмала в волокне должно быть выше.

В процессе получения листа бумаги и картона происходит ороговение волокон, их усадка и сжатие. Эти структурные изменения являются во многом необратимыми и вызывают ухудшение способности волокон к набуханию, размолу и формованию. Указанные процессы затрудняют извлечение фрагментов крахмального связующего из вторичных волокон, имеет только место ограниченная ферментативная деструкция крахмала.

Так как не весь крахмал, накопленный в волокнах, доступен для действия амилолитических ферментов, была предложена дополнительная подготовка волокон для улучшения процесса ферментативного гидролиза крахмального связующего. По разработанной методике были проанализированы несколько образцов промышленной макулатурной массы. В пробах КВФ содержание крахмала составляло от 56 до 90 кг/т волокна, в пробах ДВФ от 33 до 41 кг/т волокна. Высокое содержание крахмала в КВФ может быть объяснено лучшей сорбционной способностью волокон этой фракции, в большей степени разрушенных и имеющих более развитую наружную поверхность.

При разволокнении макулатуры из гофротары в оборотную воду могут переходить разные виды крахмала, добавленного к волокнам в процессе производства картонно-бумажной продукции. Катионный крахмал достаточно прочно связан с волокнами и, вероятно, остается в массе. В раствор переходит в основном часть крахмального связующего, которое склеивает слои гофрокартона. Это связующее обладает повышенной гидрофобностью, так как в состав клея входит бура. В составе связующего имеются в большом количестве зерна нативного крахмала (около 80 %), которые частично разрушаются при тепловой обработке, необходимой для склеивания листов гофрокартона.

Для определения крахмала в растворе используют его реакцию с йодом. С помощью этой методики установлено, что концентрация растворенного крахмала в оборотной воде бумажных фабрик составляет от 30 до 100 мг/л, на некоторых предприятиях она достигает 149...160 мг/л [5]. Однако у этого метода есть недостатки: не все водорастворимые продукты деструкции крахмала окрашиваются йодом, кроме того, компоненты крах-



мала – амилоза и амилопектин, дают с этим реагентом разную окраску, что снижает точность определения.

В данной работе амилолитические ферменты использовали для разрушения крахмала, содержащегося в производственной оборотной воде бумажной фабрики, перерабатывающей макулатуру из гофротары, а также для деструкции крахмала, перешедшего в раствор при разволокнении макулатурного картона в лабораторных условиях. Была предложена следующая схема для подготовки и обработки оборотной воды, рис. 1.

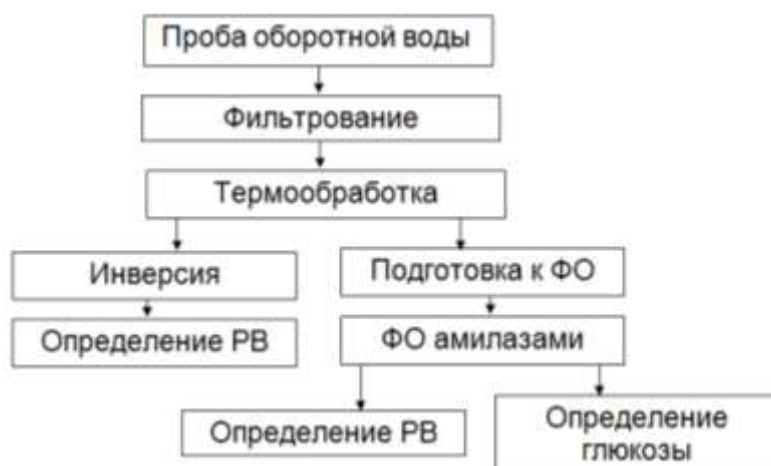


Рис. 1. Схема подготовки и обработки проб оборотной воды

Стадия фильтрования необходима для удаления мелкого волокна. Термообработка пробы (кипячение в течение 1 часа) предназначена для дополнительной деструкции крахмального связующего, так как для быстрого гидролиза  $\alpha$ -амилазой необходима клейстеризация частично разрушенных зерен крахмала. Так как содержание крахмала в оборотной воде низкое, для некоторых методов определения глюкозы требуется предварительное упаривание для концентрирования раствора. В этом случае после упаривания можно сразу продолжать термообработку пробы.

Для данной методики определения крахмала целесообразно использовать смесь  $\alpha$ -амилазы и глюкоамилазы, так как эти ферменты действуют синергически и способны постепенно полностью разрушить растворенный крахмал. В наших экспериментах общая продолжительность ферментативной обработки составляла 2 часа при температуре 50 °С.

После обработки смесью ферментов концентрация общих РВ по сравнению с контролем увеличилась, что указывает на деструкцию растворенного крахмала (рис. 2). Прирост общих РВ по сравнению с контролем равнялся 110 мг/л. В пересчете на крахмал это оставило 99 мг/л, что при-



мерно соответствует концентрации крахмала в пробах оборотной воды, определенной по реакции с йодом [5].

Инверсия пробы оборотной воды в 2 %-ном растворе соляной кислоты дала самый высокий выход общих РВ. Это объясняется тем, что при этом идет гидролиз не только крахмала и продуктов его деструкции, но и гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов целлюлозной мелочи, также содержащихся в оборотной воде. Выход общих РВ после обработки смесью амилолитических ферментов составлял 60 % от выхода общих РВ после гидролиза кислотой.

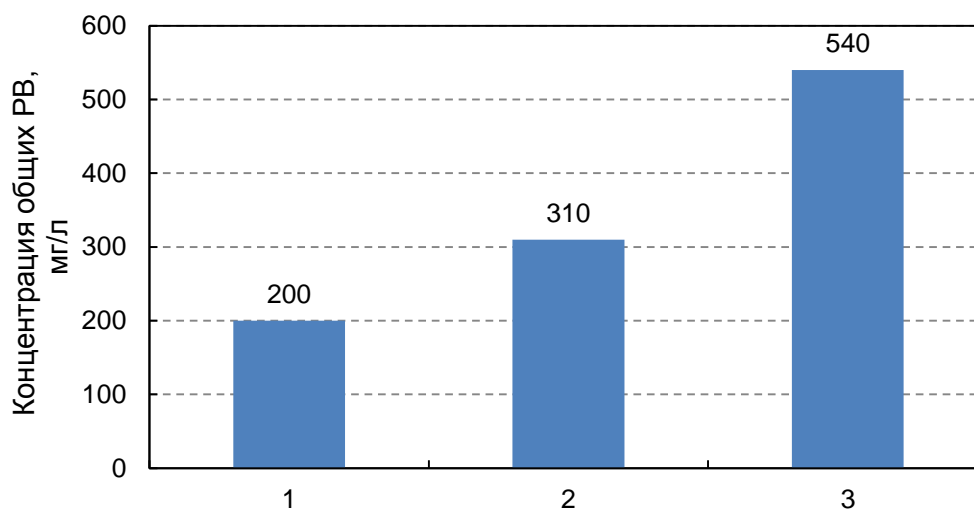


Рис. 2. Концентрация общих РВ, мг/л; 1 – контрольная проба; 2 – проба, обработанная ферментами; 3 – проба после инверсии кислотой

Для дальнейших экспериментов была приготовлена проба воды после роспуска картона тест-лайнера, изготовленного из макулатурного сырья на Сухонском ЦБК. Перед разволокнением навеску картона выдерживали сутки в дистиллированной воде для набухания, после этого распускали на блендере в течение 2 мин без нагревания. Была приготовлена суспензия с концентрацией 3 % по волокну.

Подготовку пробы воды проводили по выше приведенной схеме (рис. 1). Использовали препараты Aquazym 120L и Duozyme. Ферменты добавляли в пробу оборотной воды последовательно: сначала Aquazym 120L, через 2 часа Duozyme для более глубокого гидролиза крахмала. Общая продолжительность обработки составляла 4 часа при температуре 50 °С. В контрольную пробу выдерживали в тех же условиях без фермента. После охлаждения все пробы фильтровали на стеклянном фильтре.

Содержание глюкозы определяли на анализаторе глюкозы «Энзискан Ультра» производства г. Санкт-Петербург и по методике Нельсона-Шомоди [6]. При определении глюкозы в обработанных ферментами про-



бах вносили поправку на наличие фермента. Как видно из табл. 2, разными методами в растворе определено 51...53 мг/л глюкозы, что соответствует удалению 1,5...1,6 мг крахмала из 1 г картона.

Таблица 2 – Растворение крахмала при разволокнении тест-лайнера

Способ определения глюкозы	Концентрация глюкозы, мг/л	Количество растворенного крахмала, мг/г картона
Определение на приборе «Энзискан Ультра»	53	1,6
Определение по методике Нельсона-Шомоди	51	1,5

Таким образом, с помощью методов, основанных на обработке амилолитическими ферментами, можно определить содержание крахмала в волокнах макулатурной массы и его концентрацию в оборотной воде. При разволокнении тест-лайнера в оборотную воду переходит только небольшая часть отработанного крахмального связующего. Основное количество крахмала при повторной переработке макулатуры накапливается и сохраняется в волокнах; в меньшей степени во фракции длинных волокон, в большей степени во фракции коротких волокон.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьякова Е.В. Дулькин Д.А., Комаров В.И. Переработка макулатуры: учеб. пособие. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2009. 172 с.
2. Новожилов Е.В., Кондаков А.В., Пошина Д.Н., Чертовская В.П. Ферментативная модификация фракций макулатурной массы из гофротары // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. 2010. № 4. С. 106–115.
3. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Загрязнения в бумажной массе из 100% макулатуры: влияние на степень помола и прочность бумаги и картона / Целлюлоза.Бумага.Картон. 2001. № 7-8. С. 32– 34.
4. Емельянова М.В, Чухчин Д.Г, Новожилов Е.В. Теоретические основы биотехнологии: методические указания к выполнению лабораторных работ. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. 72 с.
5. Идиатуллин, А.М. Полканова Н.Л., Сотников А.А., Хорошилов Н.В. О применении катионного крахмала в производстве бумаги и картона из вторичного волокна / Теория и технология бумажно-картонной продукции из вторичного волокна: научные труды 5-ой Междунар. научно-техн. конференции. Правда - Караваево. 2004. С.58– 62.
6. Somogyi M. Notes of sugar determination//Journal of biological chemistry. 1952. Vol.195. P.19– 23.





## **ВЛИЯНИЕ НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОНТУРЕ КОРОТКОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ БДМ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЕЁ РАБОТЫ**

**А.В. Синчук, О.И. Блинushова, Е.А. Овсянникова, Д.Н. Жирнов**  
*ООО "Управляющая компания "Объединенные бумажные фабрики",  
ООО «Сухонский ЦБК», Россия*

*Установлено влияние микробиологической активности в системе приготовления массы из макулатуры на показатели электропроводности, мутности, рН и катионной потребности, и, соответственно, эффективность действия химических добавок. Показана необходимость жёсткого контроля микробиологической активности, и приняты меры для предотвращения её роста.*

## **INFLUENCE OF UNCONTROLLABLE MICROBIOLOGICAL PROCESSES IN THE CONTOUR OF SHORT CIRCULATION ON STABILITY OF ITS WORK**

**A. Sinchuk, O. Blinushova, E. Ovsyannikova, D. Zhirnov**  
*Open Company "Managing company" Incorporated Paper-mills", Open Company "Suhonsky PPM", Russia*

*Influence of microbiological activity in system of preparation of weight from paper for recycling on indicators pH, electroconductivity, turbidity and oxidation-reduction potential, and, hence, efficiency of action of chemical additives is established. Necessity of rigid control of duration of storage of weight, chemicals and structure of process water is shown.*

Полный текст работы будет опубликован в ИВУЗ. Лесной журнал, 2013, № 6



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕРМЕНТОВ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ ЛИПКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БУМАЖНОЙ МАССЫ ИЗ МАКУЛАТУРЫ

**Е.В. Новожилов<sup>1</sup>, И.С. Крупенин<sup>2</sup>**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова  
Компания ООО «Форкоммет», г. Москва, Россия*

*При переработке макулатуры липкие вещества, содержащиеся в волокнистой суспензии, могут образовывать отложения на оборудовании. В статье описан способ борьбы с этой проблемой, основанный на использовании фермента эстеразы. Значительное снижение проблем с липкими отложениями отмечено в ходе промышленного использования эстераз в производстве санитарных видов бумаг и картона из макулатурного сырья.*

### ENZYMATIC STICKIES CONTROL IN RECYCLE PAPER PRODUCTION PROCESS

**E.V. Novozhilov, I.S. Krupenin**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
«Forkommet» Moscow, Russia*

*The pulp suspension's sticky substances may form deposits on the equipment during paper recycling. The article describes method of dealing with this problem based on using the esterase. A significant reduction of sticky deposits was noted during the industrial use of esterases in the production of sanitary paper and cardboard from waste paper.*

Наличие липких загрязнений является серьезной проблемой большинства заводов по переработке вторичного волокна. Липкие и клейкие вещества, содержащиеся в волокнистой суспензии и контурах водопользования, могут образовывать отложения на деталях оборудования и одежде бумагоделательной машины (БДМ).

Клейкие вещества весьма разнообразны по составу и состоят из чувствительных к давлению липких составляющих, горячих расплавов, латексных покрытий клеильного пресса и синтетических связующих веществ краски [1]. Гидрофобные компоненты клеев и клейких веществ формируют липкие частички. Если эти частицы небольшого размера (микрочастицы) они способны удерживаться в составе суспензии и затем равномерно распределяться в листе. Если же такие микрочастицы объединяются в агломераты и формируют макрочастицы, то они уже не могут удерживаться в массе и осаждаются на бумаге, полотне или металлических поверхностях.



При наличии липких загрязнений возникают проблемы, связанные с обрывом бумажного полотна, снижением срока службы суконов, отложениями на оборудовании и необходимостью частых его остановов для чистки, снижением производительности БДМ, образованием дыр в готовой бумаге. Липкие загрязнения, удержанные в бумажном полотне, могут проявиться под влиянием температуры и давления в процессах сушки, каландрирования, печати, что также вызывает обрывы, появление пятен, ухудшение товарного вида продукции [2].

Опасность накопления липких загрязнений значительно возрастает при замыкании цикла водооборота макулатурных фабрик. Основным методом борьбы с липкими веществами это вывод их из технологического цикла путем сортирования, промывки, флотации. Другой прием, также применяемый в промышленности, основан на их удержании в бумажной массе с последующим удалением из системы с товарной продукцией. В этом случае производят их диспергирование и пассивацию с использованием различных органических и неорганических реагентов с целью предотвращения их агломерации и осаждения [3]. Однако программы химического контроля не всегда являются полностью успешными [1]. В частности, одной из проблем является отложение применяемых химикатов в трубопроводах и на оборудовании.

Состав и содержание липких загрязнений зависит от вида макулатуры. При наличии значительного содержания крахмального связующего в макулатурной массе и оборотной воде, в отложениях его обнаружено немного – 2...5 % [4]. В наших экспериментах при анализе образца отложений одной из российских бумажных фабрик в гидролизате после обработки 72 %-ной серной кислотой определено 26 % углеводов, причем это были главным образом продукты деструкции целлюлозных волокон. Крахмал в отложениях практически отсутствовал, после обработки образцов загрязнений амилазой углеводы в растворе не найдены.

Были проведены анализы отложений при переработке макулатуры из гофротары на трех заводах США [4]. При отборе в течение нескольких месяцев образцы липких загрязнений в целом имели аналогичный состав. Экстрактивные вещества составляли около 30 %, волокно – 25...35 %, высокомолекулярные полиэтилены и сшитые полимеры, не экстрагируемые органическими растворителями – 15 %. Содержание неорганических веществ достигало 12...15 % от липких загрязнений, при этом массовая доля



элементов равнялась: кальция – 3...5 %, железа – 1,5...3 %, цинка – 2 %, титана < 1 %.

В составе липких загрязнений были обнаружены поливинилацетат и поливиниловый спирт [4]. Считается, что главным компонентом липких загрязнений является поливинилацетат (ПВА) и подобные ему смолы, которые широко применяются в самоклеящихся этикетках. Вследствие большой гидрофобности ПВА микрочастицы при контакте друг с другом образуют макрочастицы.

Новый метод борьбы связан с деструкцией липких веществ под действием ферментов – эстераз. Эти ферменты были успешно использованы при контроле за клейкими веществами на фабриках по переработке вторичного волокна [5, 6]. Эстеразной активностью обладают некоторые виды липаз [7, 8]. Механизм действия ферментов этого класса основан на деацетилировании ПВА, что приводит к появлению в его молекуле вместо ацетильных остатков новых гидроксильных групп. В результате поверхность липких микрочастиц становится гидрофильной. Схематически это можно представить следующим образом (рисунок):

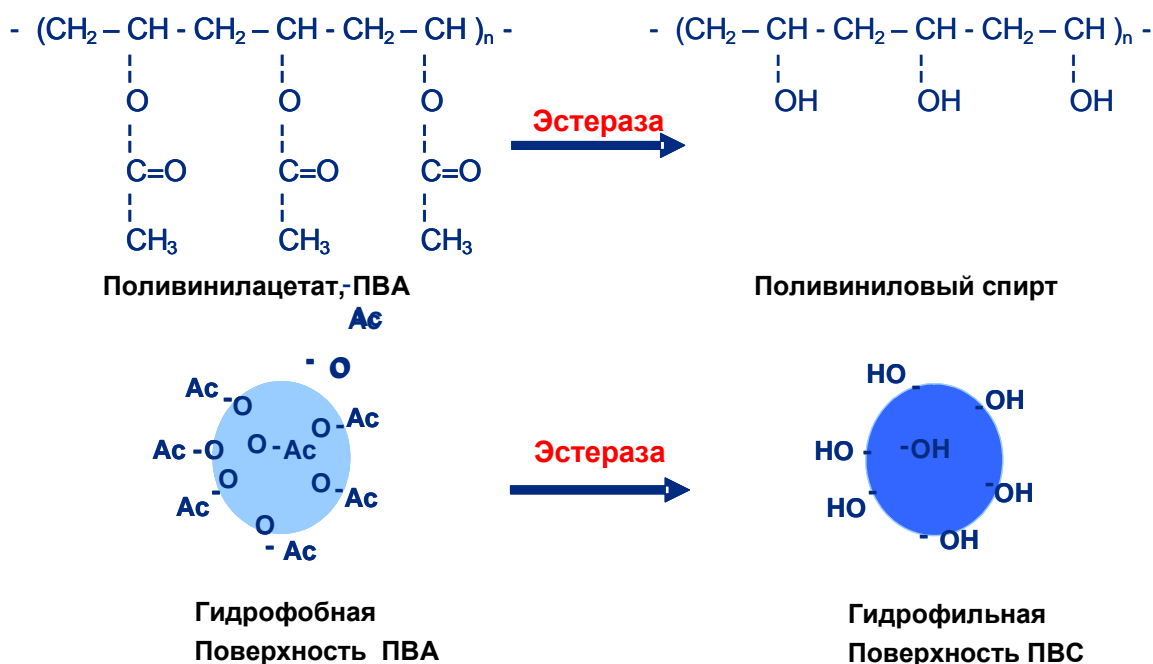


Рис.1. Схема действия эстераз при деацетилировании ПВА [5]

Эстеразы разрушают клейкие вещества до более мелких и менее липких частиц, что способствует их лучшему удержанию в массе и предотвращает агломерацию. В результате применения эстераз значитель-



но сокращается объем отложений, снижается число частиц грязи, пятен и дыр, гораздо реже происходит обрыв листов, увеличивается срок службы дорогих формирующих и прессующих полотен и сокращается необходимость в чистке полотна и частей БДМ.

Эстеразы разрушают и другие эфирные соединения, например акрилаты, которые также иногда присутствуют в некоторых клейких веществах. Эффективность действия эстераз была продемонстрирована на широком диапазоне сырья, включающего смешанные офисные отходы, газетную и газетно-журнальную макулатуру, гофрокартон.

Для обработки эстеразами пригодны все виды макулатуры, любые процессы подготовки массы, все виды бумажной продукции. Допускается применение эстераз на любой стадии обработки массы. Обработка этими ферментами широко применяется в Европе, США, Канаде. Условия применения эстераз: интервал pH 6,5...10,0, интервал температуры 35...70 °C, длительность обработки не менее 30 мин. Рекомендуемая доза фермента очень низкая – 0,02...0,05 кг/т волокна.

В лабораторных опытах показано, что при использовании эстеразы концентрация липких частиц уменьшается по сравнению с контролем: на 22 % при обработке массы из газетной макулатуры, на 45 % при обработке массы из смешанных офисных отходов, на 50 % при обработке массы из гофротары.

Опытно-промышленные испытания эстеразы на макулатурной массе из гофротары показали уменьшение количества липких загрязнений на 50 % по сравнению с контролем, увеличение срока службы сукон на 15...20 %, уменьшение простоев на 50 %. В других испытаниях при выработке лайнера и флутинга из вторичного волокна эстеразу добавляли в бассейн массы. Наблюдалось значительное уменьшение отложений, снижение на 47 % общего количества обрывов, в том числе на 71 % количества обрывов, вызванных непосредственно липкими загрязнениями.

При производстве санитарно-гигиенических видов бумаги добавление эстераз к макулатурной массе способствовало снижению количества макрочастиц клейких загрязнений на 90 % [1]. Промышленные испытания, проведенные нами на одной из российских бумажных фабрик, показали, что в период опытной выработки (более 3-х недель) брак по клеевым включениям отсутствовал, простои оборудования, связанные с заменой валов, сократились в 1,9 раза, снизились трудозатраты, увеличилась выработка товарной продукции.



Основные преимущества применения эстераз для обработки макулатурной массы: повышение качества бумаги и картона, увеличение производительности БДМ, связанное со снижением числа обрывов и времени простоя, уменьшение количества отложений на сетках, сукнах и валах БДМ. Важным преимуществом этого способа является его безопасность для обслуживающего персонала и окружающей среды.

#### Список литературы

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.
2. Пузырев С.С., Тюрин Е.Т., Волков В.А., Ковалева О.П. Липкие загрязнения в макулатурной массе / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2005. № 8. С. 64–69.
3. Пузырев С.С., Тюрин Е.Т., Ковалева О.П. Методы устранения липких загрязнений / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2005. № 9. С. 66–70.
4. Holbery J. Wood D., Fisher R. Analysis and characterization of contaminants in OCC recycle furnishes / Tappi J. 2000. Vol. 83. № 7. P.1–5.
5. Петерсен, Х. Применение ферментов в технологии переработки макулатуры / Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры: научные труды Межд. научно-техн. конференция. Караваево. 2006. С. 31–34.
6. Covarrubias, R. Optimize – new product of Buckman Laboratories for control the stickies containing in the waste pulp by enzymes / IPW 2005. №3. P. 31.
7. Calero-Rueda O. Prieto A., Romero J. et al A Fungal esterase for controlling pitch during eucalypt kraft pulp production. / Eighth European Workshop on Lignocelluloses and Pulp Proceedings. Riga. 2004. № 8. P. 445–449.
8. Kontkanen H. Tenkanen M., Fagesrtom R., Reinikeinen T. Characterization of steryl esterase activities in commercial lipase preparations / J. Biotechnology. 2004. Vol. 108. P. 51–59.



## ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ БУМАГИ

**Н.В. Жолнерович<sup>1</sup>, Н.В. Черная<sup>1</sup>, Ф.Н. Капуцкий<sup>2</sup>, Д.И. Шиман<sup>2</sup>, Я.В. Бурсевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

<sup>2</sup>Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), Минск, Республика Беларусь

*Статья посвящена изучению влияния новых вспомогательных добавок на основе стирола и малеинового ангидрида на эффективность их упрочняющего действия при использовании в композиции макулатурных видов бумаги. С целью адаптации технологии получения добавок в промышленных условиях изучены особенности применения сополимеров стирола и малеинового ангидрида в композиции макулатурных видов бумаги*

### APPLICATION STYRENE COPOLYMERS FOR STRENGTHENING PAPER

**N.V. Zholnerovich<sup>1</sup>, N.V. Chiornaja<sup>1</sup>, F.N. Kaputsky<sup>2</sup>, D.I. Shiman<sup>2</sup>, J.V. Bursevich<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

*Article is devoted to studying the effect of new adjuvants based on styrene and maleic anhydride on the effectiveness of reinforcement when used in the composition of recycled paper. To adapt the technology for the production studied the features of the application of styrene and maleic anhydride in the composition of recycled paper*

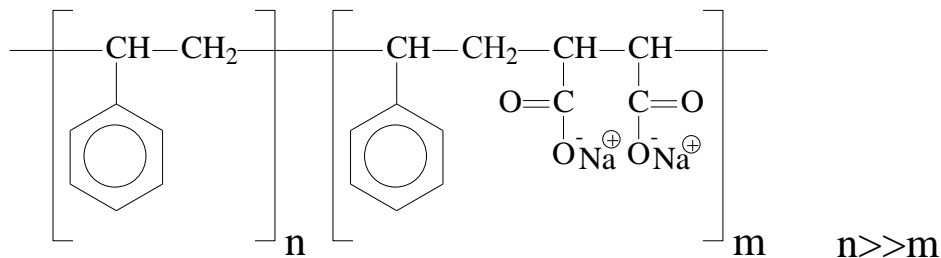
Возможность применения сополимеров стирола и малеинового ангидрида для повышения прочности макулатурных видов бумаги, как было показано ранее [1], обусловлена повышением их физико-механических свойств. Однако для практического осуществления процесса синтеза новых упрочняющих добавок в промышленных условиях необходима адаптация его режима к производственным условиям.

В лабораторных условиях синтез сополимеров стирола осуществляется по методу контролируемой радикальной полимеризации и проводится в несколько стадий. На первой стадии проводится получение блока полистирола, после чего протекает дальнейшая его сополимеризации с малеиновым ангидридом. Момент ввода малинового ангидрида для сополимеризации влияет на длину получаемого стирольного участка цепи и последующее завершение полимеризации оставшегося стирола. Для придания растворимости во всех опытах полученные сополимеры обрабатывались раствором



NaOH. Получение добавок на основе стирола и малеинового ангидрида осуществлялось сотрудниками лаборатории НИИ ФХП БГУ (г. Минск, РБ).

Условиями синтеза обусловлено получение добавок слабоанионного характера, имеющих следующее строение:



Для адаптации процесса синтеза к производственным условиям и интенсификации производства добавки была предпринята попытка уменьшить продолжительность полимеризации блока стирола, тем самым осуществить введение малеинового ангидрида на более ранней стадии и, следовательно, сократить общее время синтеза упрочняющих добавок. Однако как показали полученные результаты исследований, уменьшение общей продолжительности синтеза, также как и его отдельных этапов отрицательно сказывается на эффективности упрочняющего действия получаемых сополимеров (рис. 1–2).

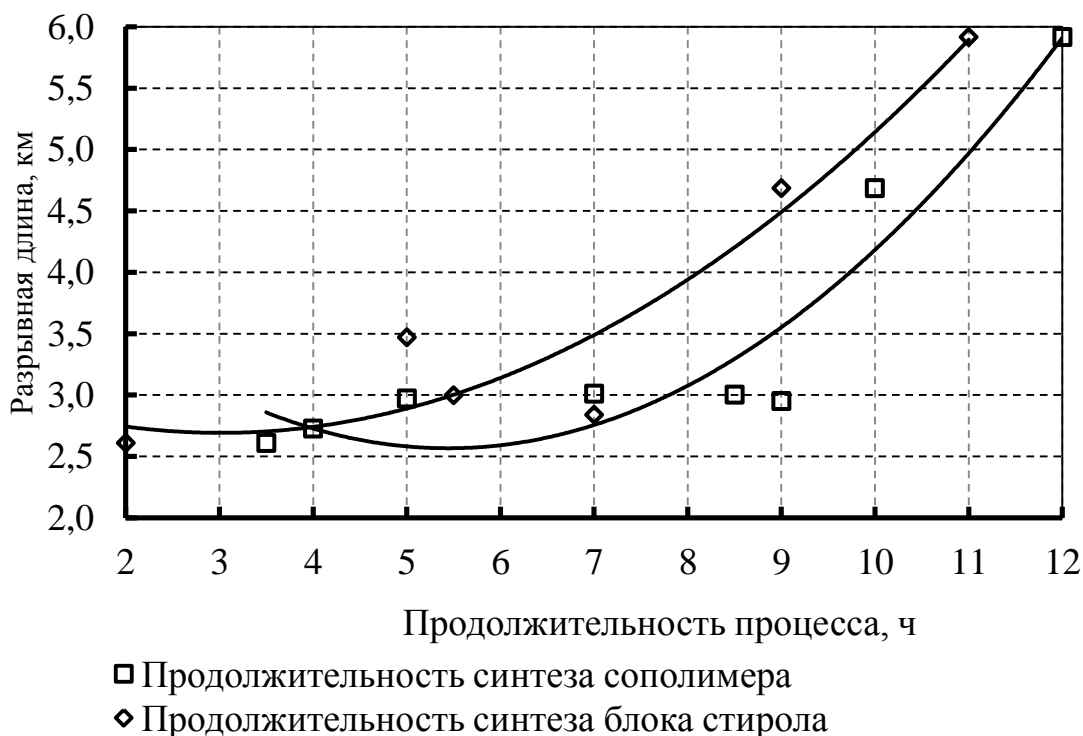


Рис. 1. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от продолжительности процесса синтеза сополимеров стирола



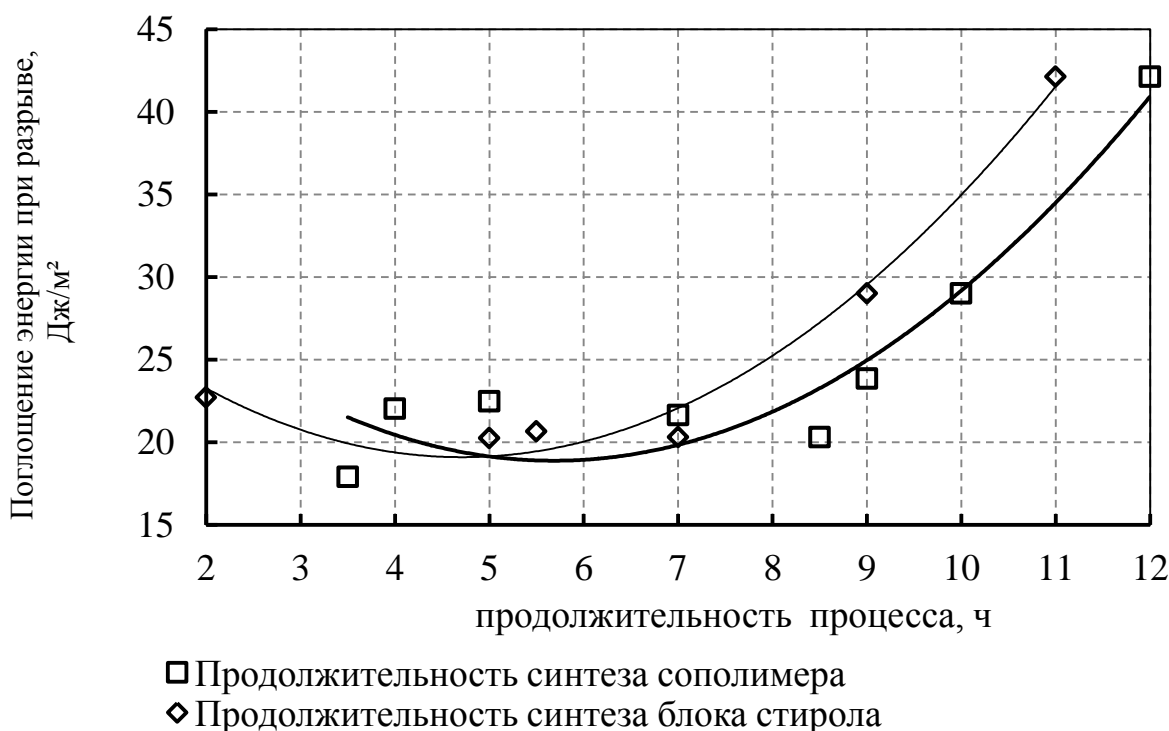


Рис. 2. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги в зависимости от продолжительности процесса синтеза сополимеров стирола

Так, с уменьшением продолжительности синтеза блока стирола наблюдается снижение разрывной длины и поглощения энергии при разрыве полученных образцов бумаги практически в два раза. Вероятно, это обусловлено строением получаемого сополимера и связанной с этим способностью к дополнительному связеобразованию. Поэтому для достижения эффекта упрочнения синтез блока стирола должен осуществляться в течение 9 ч при общей продолжительности процесса синтеза сополимера не менее 10 ч.

Важным аспектом адаптации разработанной технологии к производственным условиям является простота осуществления процесса и возможность регенерации используемых вспомогательных веществ для осуществления синтеза. Так в ранее проведенных исследованиях процесс осуществлялся в среде растворителей толуол/диоксан в соотношении 1:1. С целью повышения эффективности процесса получения добавок была изучена практическая возможность замены указанной смеси растворителей на один растворитель бутилацетат. Сравнительной оценке подвергались добавки со свойствами, представленными в табл. 1.

Полученные результаты (рис.3-4) свидетельствуют о практической возможности замены смеси растворителей на один бутилацетат. Изменение



Таблица 1. Свойства добавок на основе стирола и малеинового ангидрида

Наименование образца	Содержание малеинового ангидрида, % мол.	Молекулярная масса, у.е.	Вид растворителя
Образец №1	19,0	5500	Толуол/Диоксан
Образец №2	21,0	4600	Бутилацетат

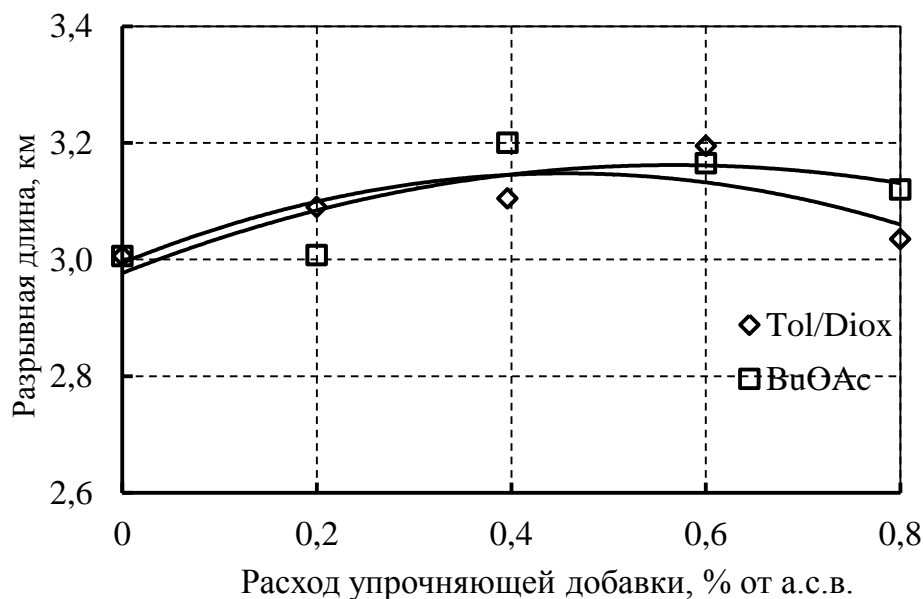


Рис. 3. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от вида используемого растворителя

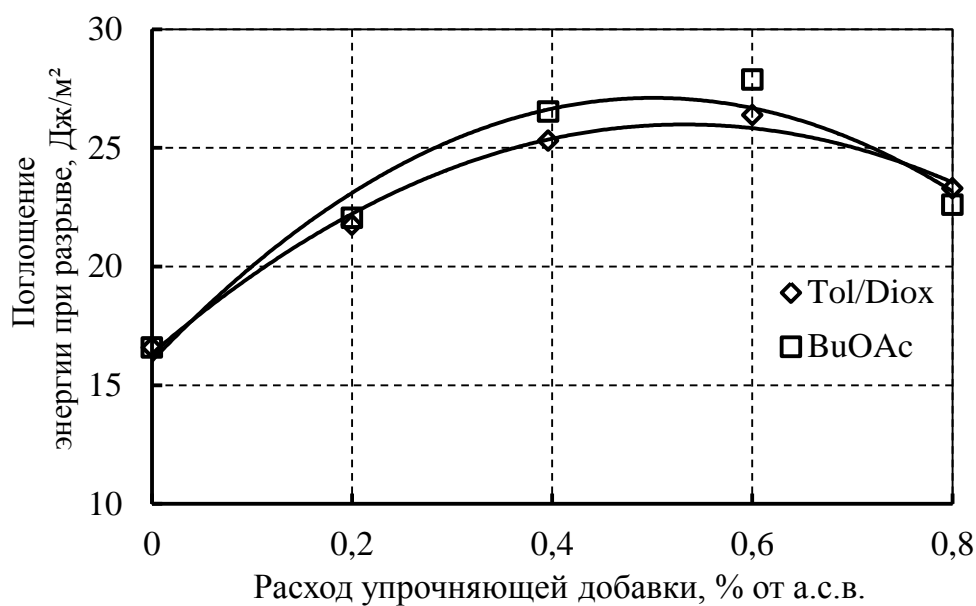


Рис. 3. Изменение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги в зависимости от вида используемого растворителя



разрывной длины и поглощения энергии при разрыве образцов бумаги в зависимости от содержания в композиции бумажной массы исследуемых образцов сополимеров носит аналогичный характер и позволяет повышать данные показатели в диапазоне расходов 0,4-0,6 % от а.с.в.

Сравнительная оценка полученных результатов показала необходимость осуществления синтеза блока стирола в течение не менее 9 ч при общей продолжительности синтеза сополимера в течение 10 ч. Положительным является возможность осуществления процесса в присутствии одного растворителя (диоксана), что существенно упрощает организацию выпуска разработанных упрочняющих добавок в промышленных условиях.

Таким образом, показано влияние условий синтеза упрочняющих добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на эффективность их упрочняющего действия в композиции макулатурных видов бумаги. С целью адаптации технологии получения добавок в промышленных условиях изучены особенности применения сополимеров стирола и малеинового ангидрида в композиции макулатурных видов бумаги, отличающихся условиями синтеза.

#### Список литературы

1. Капуцкий Ф.Н. Направленное применение вспомогательных добавок для упрочнения бумаги. / Ф.Н. Капуцкий [и др.] // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы I Междунар. науч-техн. конф. Архангельск, 2011. С. 195–200.



## РАЗВИТИЕ УСАДОЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ СУШКЕ БУМАГИ И КАРТОНА

**Т.В. Воробьева, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Предложен метод и измерены усадочные деформации в структуре бумаги и картона в процессе конвективной сушки. Установлены кинетические закономерности развития усадочных деформаций при изменении влажности образцов бумаги и картона в зависимости от морфологии волокна и содержания лигноуглеводных компонентов.*

### DEVELOPMENT OF DRYING SHRINKAGE DEFORMATION OF PAPER AND PAPERBOARD

**T. Vorobyeva, Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*Proposed method and shrinkable deformations in paper and cardboard structure in process convective drying are measured. Kinetic relationships of shrinkable deformations formation are established. The comparative characteristic of kinetic parameters depending on fiber morphology and lignoharbohydrates content is resulted.*

В сушильной части бумагоделательной машины завершается формирование прочности бумаги и картона. При испарении влаги из капилляров структуры бумажного полотна, под влиянием силы поверхностного натяжения воды, происходит сближение волокон и образование межволоконных водородных сил связи. Удаление воды, содержащейся в стенках и порах волокон, вызывает усадку бумажного полотна. Вначале она обусловлена межволоконной усадкой, т.е. испаряется только капиллярная влага, далее идет усадка самих волокон [3]. Усадка бумаги при сушке зависит от природы волокон и их гидратационных свойств, зависящих в свою очередь от химического состава волокон, наличия гемицеллюлозных спутников целлюлозы, количества лигнина, степени помола массы, а также от условий выработки бумаги на машине, т.е. натяжение бумаги в мокрой и сушильной частях машины и натяжения сушильных суконов [2,3].

Основная усадка бумаги происходит в направлении толщины листа. Изменению линейных размеров бумаги в других направлениях препятствует натяжение бумаги в продольном направлении листа, кроме того, сушильные сукона прижимают бумагу к поверхности сушильных цилиндров и препятствуют ее свободной усадке при сушке. Поэтому усадка бу-



маги по ширине и длине листа значительно меньше, чем по толщине, а поперечная усадка больше продольной [3].

Усадка бумаги при сушке на машине оказывает большое влияние на растяжимость и деформацию бумаги при увлажнении. Деформация бумаги тем меньше, чем меньше усадка бумаги, а растяжимость, наоборот, тем выше, чем больше усадка бумаги при сушке [2]. Поэтому количественная оценка усадочных деформаций имеет важное значение для прогнозирования механического поведения бумаги и картона при переработке и конечном использовании.

В ходе данной работы была разработана и использована следующая методика количественной оценки усадочных деформаций, развивающихся в образцах бумаги и картона при сушке, основанная на обработке цифровых изображений испытываемого образца. Перед испытанием образцы с заданной сухостью 45-48 %, моделирующие свойства бумаги и картона после прессовой части БДМ, выдерживались в течение суток в герметично закрытом полиэтиленовом пакете для выравнивания влажности образцов. Перед проведением испытаний у образцов измеряли толщину и определяли влажность.

При проведении эксперимента влажный образец размерами 140×25 мм закрепляется в верхнем зажиме разрывной машины «Тестсистема-101»<sup>\*</sup> без нагрузки, нижняя часть образца закрепляется грузом массой 15,7 г для предотвращения скручивания и деформаций в z-направлении, при этом активная длина исходного влажного образца составляла 100 мм. С помощью тепловентилятора реализуется конвективная сушка образца при температуре воздуха  $\approx 85$  °С около поверхности образца. При включении вентилятора и через каждые 15 секунд делали цифровые фотоснимки с разрешением 12 мегапикселей для регистрации изменения размеров образцов по длине и ширине, рис.1. Измерения проводили в растровом графическом редакторе по цифровым снимкам, определяя число пикселей между базовыми точками образца по длине и ширине.

В эксперименте использованы образцы с различным композиционным составом и содержанием лигнина и гемицеллюлоз: флутинг 112 г/м<sup>2</sup>, содержащий главным образом листовенную нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу (НСПЦ) с выходом 75 %; крафт-лайнер массой 120 г/м<sup>2</sup>, содержащий сульфатную хвойную целлюлозу высокого выхода и НСПЦ; обойная бумага 110 г/м<sup>2</sup>, содержащая в композиции беленую хвойную и лист-



венную целлюлозу. Испытания проведены для образцов, вырезанных в машинном (MD) и поперечному машинному (CD) направлениях.



Рис. 1. Образцы при проведении измерений изменения линейных размеров в процессе сушки: *а* – крафт-лайнера массой 120 г/м<sup>2</sup>, *б* – обойной бумаги 110 г/м<sup>2</sup>

Для сопоставления интенсивности деформации образцов при сушке с развитием усадочных напряжений, на параллельных образцах проведено измерение усадочных напряжений по методике, описанной в работе [1]. В табл.1 представлены значения максимальной усадки (после сушки до сухости 96 %) и максимальной нагрузки, действующей на силоизмерительный датчик при сушке зафиксированного в зажимах разрывной машины влажного образца.

Таблица 1. Параметры усадочных деформаций и напряжений при сушке бумаги

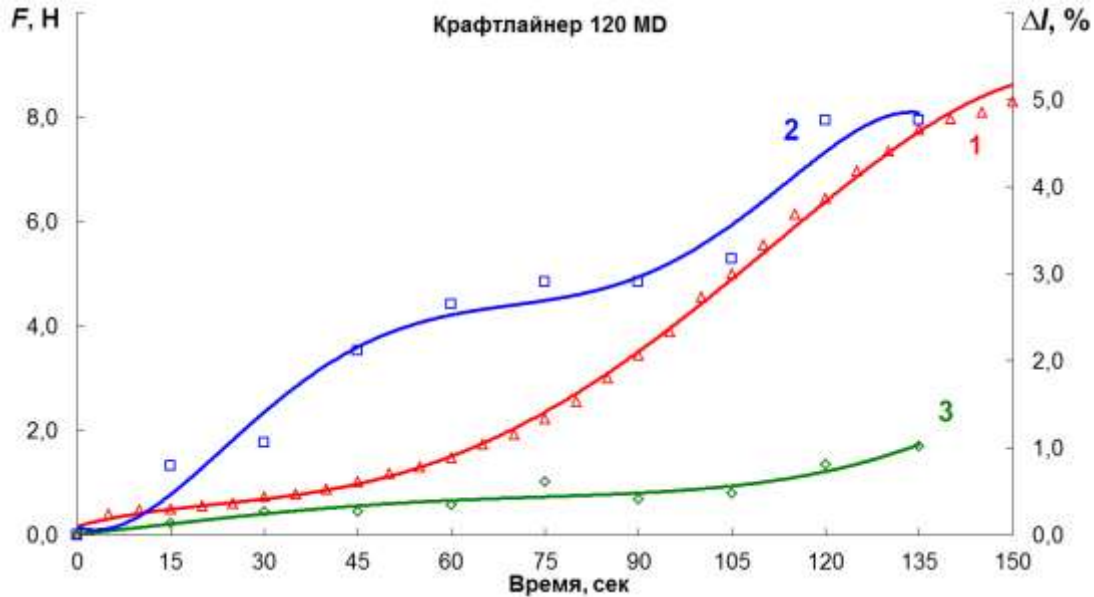
Характеристика	Направление вырезки образца	Направление измерения	Материал		
			Обойная бумага	Крафт-лайнер	Флютинг
Масса 1 м <sup>2</sup> , г			110	120	112
Усадка, %	MD	по длине	1,11	1,02	1,40
	MD	по ширине	10,67	4,76	9,87
	CD	по длине	2,13	4,52	7,50
	CD	по ширине	1,55	3,52	1,68
Максимальная нагрузка, Н	MD	по длине	11,6	9,3	8,9
	CD	по длине	5,6	5,1	5,0

Результаты подтвердили, что на усадку влияет как анизотропия материала, так и химический состав волокна.

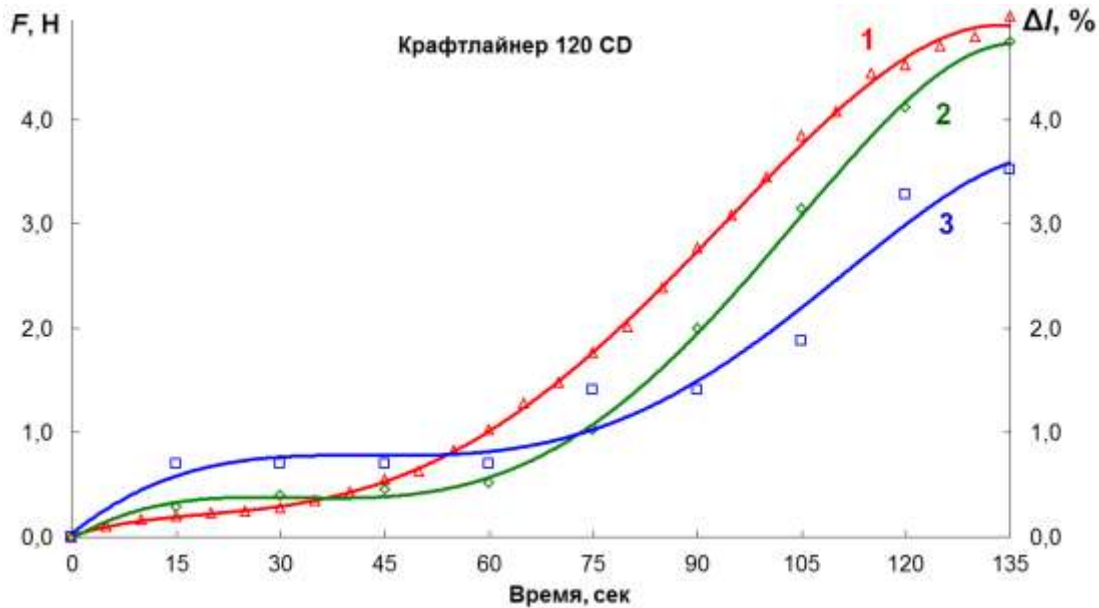
Наименьшие величины усадки зарегистрированы для образцов в машинном (MD) направлении при измерении продольной усадки, величина не



превышает 1,5 %. В данном случае направление измерений совпадает с преимущественным направлением волокон. При этом усадочные напряжения, развивающиеся в образце (при фиксации размеров) существенно выше.



*a*



*б*

Рис.2. Развитие усадочных напряжений и деформаций в образцах крафт-лайнера при сушке: *a* – машинное направление; *б* – поперечное машинному направлению; 1 – напряжения при сушке, 2 – усадка по ширине, 3 – усадка по длине

Наибольшие величины усадки зарегистрированы для образцов в машинном (MD) направлении при измерении поперечной усадки, величина составляет до 10 %.



Результаты измерений в поперечном (CD) направлении показали промежуточные величины, при этом усадка в направлении ориентации волокон ниже, чем поперек волокон, когда интенсивно образуются межволоконные связи, происходит сближение волокон, то есть наблюдается эффект межволоконных взаимодействий.

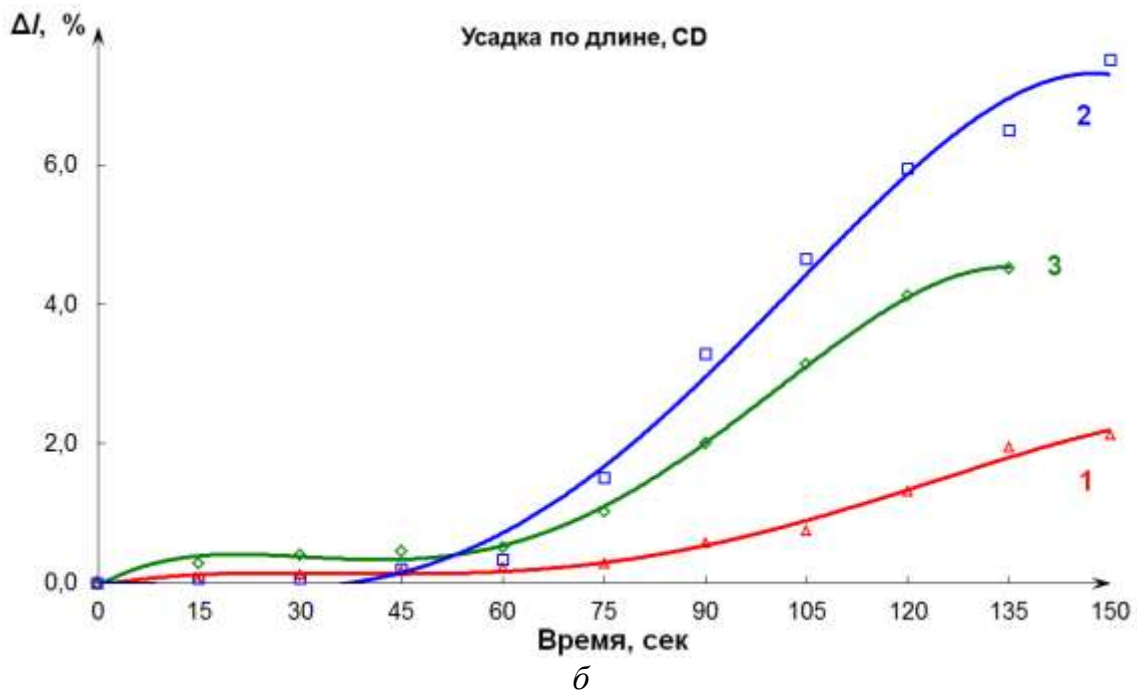
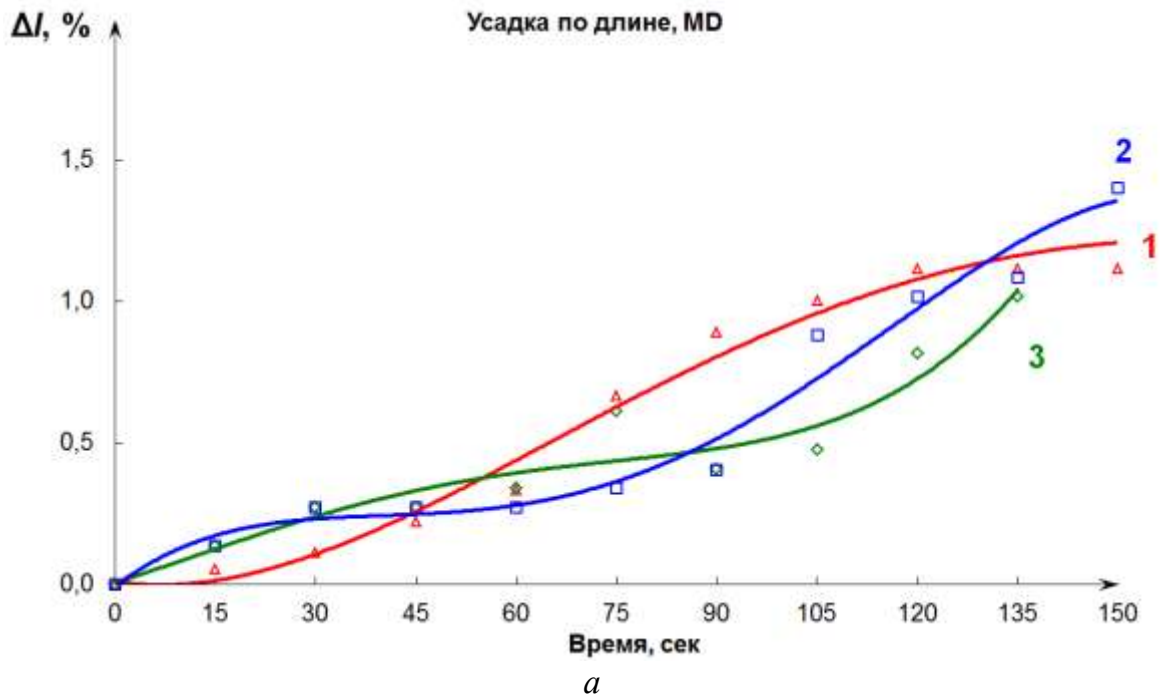
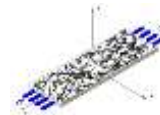


Рис.3. Развитие усадочных деформаций образцов по длине: *a* – машинное направление; *б* – поперечное машинному направлению; 1 – обойная бумага 110 г/м<sup>2</sup>; 2 – флютинг 112 г/м<sup>2</sup>; 3 – крафт-лайнер 120 г/м<sup>2</sup>





Кинетика развития усадочных напряжений и деформаций представлена на рис.2 на примере образцов крафт-лайнера. Наиболее четки зависимости получены для образцов в направлении CD – форма кривых развития усадочных напряжений и деформаций практически совпадает, тогда как для образцов в машинном направлении их ход не соответствует.

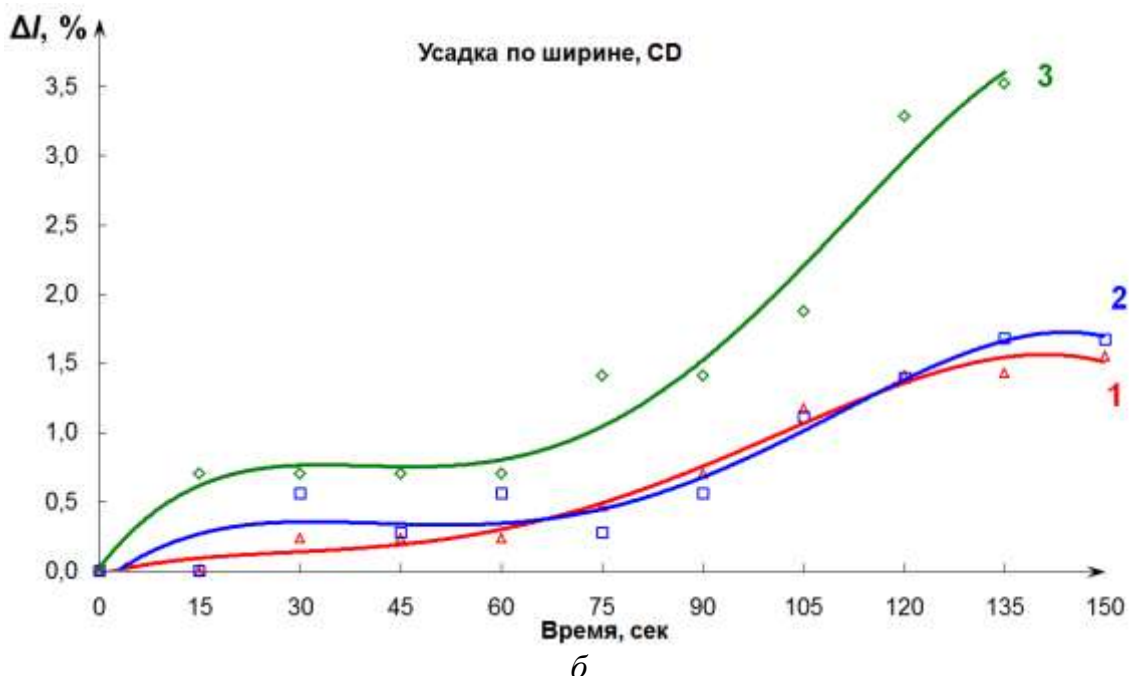
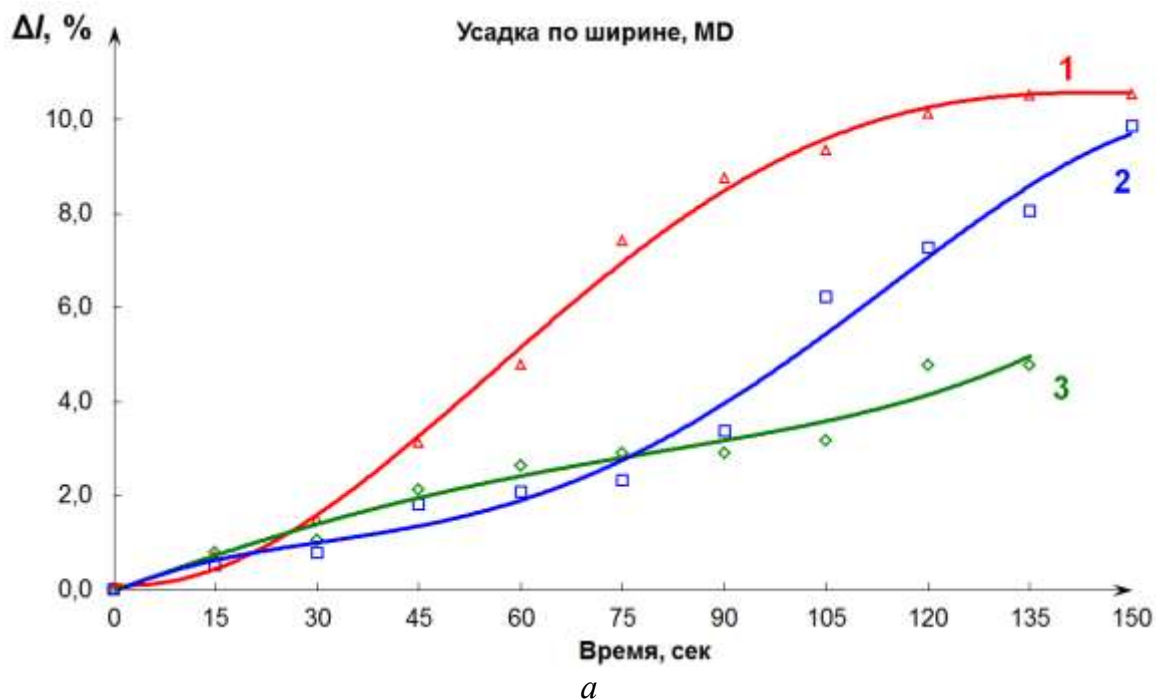


Рис.4. Развитие усадочных деформаций образцов по ширине: а – машинное направление; б – поперечное машинному направлению; 1 – обойная бумага 110 г/м<sup>2</sup>; 2 – флютинг 112 г/м<sup>2</sup>; 3 – крафт-лайнер 120 г/м<sup>2</sup>



На рис.3 и 4 представлены результаты сравнительной оценки развития усадочных деформаций для различных видов бумаги, которые позволяют определить вклад усадки самих волокон и межволоконной усадки.

Наиболее интенсивно развиваются продольные усадочные деформации у образцов флютинга, вырезанных в направлении CD за счет наличия в волокнах большого количества гемицеллюлоз, обладающих высокой гидрофильностью, рис.3, б.

Поперечные усадочные наиболее интенсивно развиваются у материалов, содержащих в композиции длинные хвойные волокна, это образцы обойной бумаги, изготовленные в машинном направлении, рис.4, а, и образцы крафт-лайнера в направлении CD, рис.4, б.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Предложен и экспериментально апробирован метод количественной оценки как величины усадочных деформаций и напряжений.

Установлены кинетические закономерности развития усадочных деформаций при изменении влажности в процессе конвективной сушки образцов бумаги и картона в зависимости от морфологии волокна и содержания лигноуглеводных компонентов.

*\*Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России*

### Список литературы

1. Воробьёва Т.В., Казаков Я.В. Исследование кинетических параметров формирования усадочных напряжений в структуре картона в процессе сушки / Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы I Междунар. науч.-техн. конф / Архангельск; Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2011. С.244-250.
2. Кларк Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка её в бумагу, методы испытаний) / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.
3. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.



## ВЛИЯНИЕ СХЕМ ОТБЕЛКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И БЕЛИЗНЫ СУЛЬФАТНОЙ ТОВАРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.Е. Романов<sup>1</sup>, Т.А. Королёва<sup>2</sup>, Л.А. Миловидова<sup>2</sup>, Я.В. Казаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «БКТ-Сервис», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*В статье представлены результаты исследования влияния технологии отбеливания целлюлозы с включением ферментной обработки на изменение стабильности белизны лиственной сульфатной целлюлозы. Установлено, что ферментная обработка целлюлозы на конечной стадии отбеливания позволяет увеличить белизну целлюлозы на 1,7 % и снизить ее реверсию на 2,5 %. Дано научное определение понятия стабильности белизны целлюлозы.*

## INFLUENCE OF BLEACHING SCHEMES ON STABILITY CHANGE AND WHITENESS OF BLEACHED KRAFT CELLULOSE

O. Romanov<sup>1</sup>, T. Koroleva<sup>2</sup>, L. Milovidova<sup>2</sup>, Y. Kazakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«BKT-Service» Ltd, Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*In article presents the results of a study the impact bleaching technology of cellulose with the inclusion of the enzyme treatment to modify the stability of white hardwood kraft pulp. It was found that the enzyme treatment of cellulose in the final bleaching stage increases the brightness of the cellulose by 1,7 % and reduce its reversion by 2,5 %. Scientific definition of pulp brightness stability is given.*

Для многочисленных видов бумаг белизна является не только важным показателем ее качества, определяющим потребительскую ценность, но она так же служит мерой долговечности бумажного листа. В настоящее время используется термин яркость бумаги, что более точно отражает физическую сущность этого понятия. В английском языке для обозначения белизны как яркости бумаги используют термин “brightness“, переводимый на русский язык, как степень белизны или белизна. “Белизна” (степень белизны) – это точно охарактеризованное измерение отражательной способности для видимого голубого (длина волны 457 нм) света от пачки листов целлюлозы, либо непрозрачной пачки бумаги или картона [1].

Первый признак физического разрушения бумажного листа – пожелтение бумаги, т.е. потеря белизны. Этот процесс принято назвать старением. Характеристика белизны целлюлозы не является показателем изменения её прочности, но снижение белизны может быть индикатором начала процессов разрушения бумажного листа. Существуют несколько способов



решения обозначенной проблемы, и в данной работе мы рассмотрели возможность продлить срок жизни бумаги с помощью включения ферментной обработки в технологию отбеливания целлюлозы.

Измерение яркости образцов целлюлозы в данной исследовательской работе проводилось по ISO 2470 [2].

Цветность небеленого волокнистого полуфабриката обусловлена присутствием в структуре компонентов технической целлюлозы групп, называемыми “хромофорами”. К числу наиболее распространённых хромофоров относятся  $=CO$ ,  $-CH=CH-$  и др. группы, а вещества, содержащие хромофоры, называются хромогенами. Собственно хромогены являются бесцветными. Для превращения хромогена в соединение, придающее окраску в его молекулу необходимо ввести ауксохромные группы ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SH$ ), или иначе ауксохромы – усилители цветности [3]. Чем больше хромофорных и ауксохромных групп осталось после отбеливания в технической целлюлозе, тем ниже будет белизна и долговечность полуфабриката.

Один из основных факторов сохранения долговечности бумаги, это сохранение стабильности белизны полуфабриката [4]. В данной работе изложены результаты изучения влияния схем отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы и условий ферментной обработки на белизну и стабильность белизны при искусственном старении (реверсии) образцов. Искусственное старение проводилось по ГОСТ 29331–92 [6].

Стабильность белизны оценивалась по разнице значений реверсии белизны контрольного образца целлюлозы до и после обработки.

Безусловно, белизна целлюлозы напрямую закладывается в процессе отбеливания и, соответственно, чувствительна к используемой технологии [2].

При выполнении эксперимента исследовалось влияние pH и температуры ферментной обработки, на белизну, а также содержание  $=CO$  и  $-COOH$  групп и изменение вязкости до и после искусственного старения, вязкость целлюлозы. Отбеливание целлюлозы проводилось по следующим схемам:

– шестиступенчатая с использованием гипохлорита (с молекулярным хлором):  $\Phi_1-D_0-Щ_1Г-D_1-Щ_2-D_2-\Phi_2$  (1);

– короткая четырехступенчатая ЕСФ:  $A-D_0-ЩОП-D_1-\Phi_2$  (2);

– шестиступенчатая ЕСФ:  $\Phi_1-D_0-Щ_1-D_1-Щ_2-D_2-\Phi_2$  (3).

В табл. 1 приведены результаты эксперимента.



Таблица 1. Характеристики образцов целлюлозы при различных условиях ферментной обработки (продолжительность составляла 180 минут)

№ схемы отбелки	Условия ферментной обработки		Белизна целлюлозы после обработки, %	Белизна целлюлозы в контроле, %	Прирост белизны, %	Вязкость целлюлозы после обработки, мл/г	Вязкость контрольного образца, мл/г	Реверсия белизны целлюлозы, %		Снижение реверсии ( $R_{\text{конт}} - R_{\text{ф.обр.}}$ ), %
	$t, ^\circ\text{C}$	pH						после обработки ( $R_{\text{ф.обр.}}$ )	контрольного образца ( $R_{\text{конт}}$ )	
1	50	5	89,66	88,59	1,19	650	625	22,76	25,29	2,53
	60	7	89,75	88,59	1,29	600	625	23,50	25,29	1,79
	70	6	89,76	88,59	1,30	629	625	23,28	25,29	2,01
2	50	5	88,95	87,68	1,43	550	500	24,28	25,84	1,56
	60	7	89,10	87,65	1,62	600	500	24,50	25,80	1,30
	70	6	89,02	87,69	1,49	600	500	24,52	25,84	1,32
3	50	5	87,80	86,59	1,37	780	660	22,11	23,56	1,75
	60	7	87,73	86,56	1,34	750	660	22,54	23,72	1,32
	70	6	87,73	86,56	1,34	800	660	22,09	23,72	1,38

Как следует из данных, представленных в табл. 1, условия ферментной обработки в этой серии эксперимента незначительно влияли на результат, однако наиболее заметный прирост белизны был получен при проведении обработок при pH 7 и температуре 60 °C.

Максимальный прирост белизны целлюлозы (1,62 %) после ферментной обработки был получен для схемы 1, то есть там, где использовался гипохлорит натрия. На втором месте по приросту белизны была короткая схема ECF – 1,37 %. Самое низкое значение прироста белизны целлюлозы было получено при шестиступенчатой схеме отбелки по технологии ECF – 1,30%, которое обеспечивает наиболее полное удаление хромофоров, что хорошо согласуется с данными по реверсии.

Наименьшее значение снижения реверсии белизны 1,30 % было получено для схемы с использованием гипохлорита натрия. Максимальное снижение реверсии белизны 2,53 % отмечено для шестиступенчатой схемы ECF. Для короткой схемы ECF снижение реверсии белизны практически такое же, как и для схемы с гипохлоритом натрия.

То есть целлюлоза, отбеленная по четырехступенчатой схеме ECF и шестиступенчатой схеме с гипохлоритом натрия, наиболее чувствительна к искусственному старению по сравнению с классической шестиступенчатой схемой ECF.



Прирост белизны целлюлозы и снижение реверсии сопровождаются снижением содержания  $=CO$  и  $-COOH$  групп, рис.1, что обуславливает изменение структуры химических компонентов технической целлюлозы.

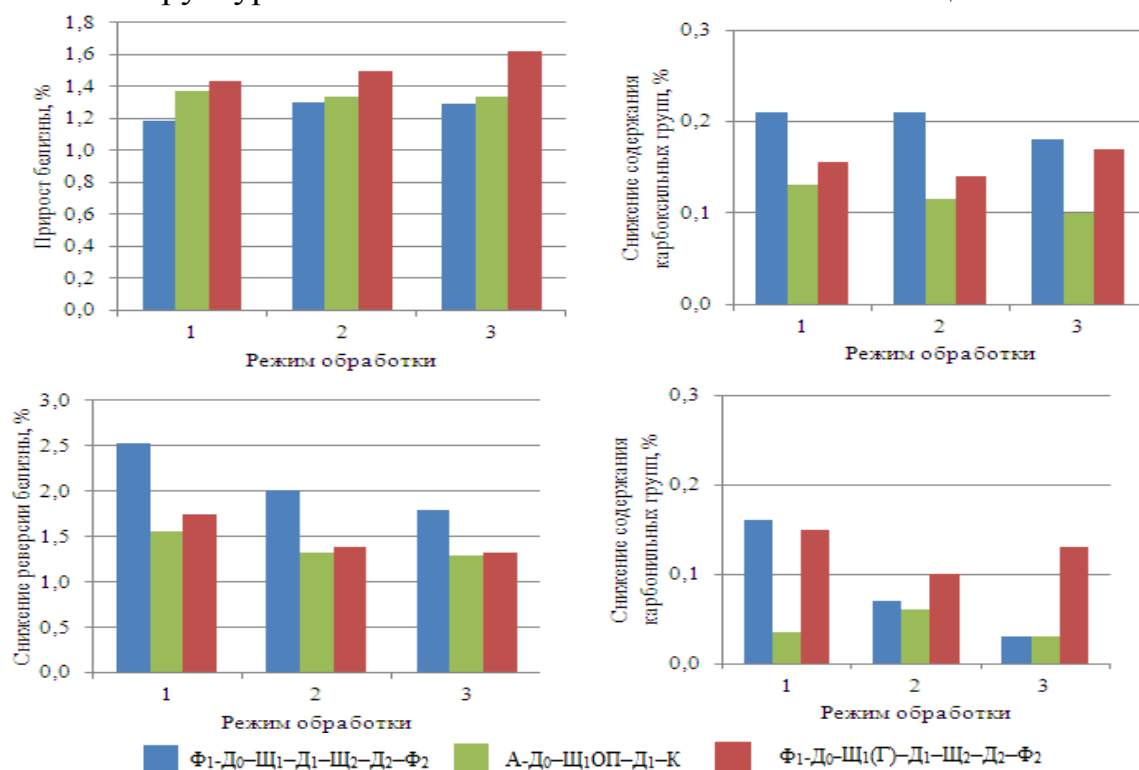


Рис.1. Влияние схем отбелики и ферментной обработки беленой лиственной сульфатной целлюлозы на изменение белизны целлюлозы и её реверсию: 1 – рН 5, температура 50 °С; 2 – рН 6, температура 70 °С; 3 – рН 7, температура 60 °С

Контроль за изменением физико-механических характеристик целлюлозы производили косвенно, по изменению значения вязкости. Наименьшее значение вязкости имел образец целлюлозы, отбеленной с использованием гипохлорита. После проведения ферментной обработки для образцов 1 и 2 отмечено повышение вязкости целлюлозы на 18...20 %. Для образца 3 ферментная обработка не повлияла на величину вязкости. Повышение значений вязкости, скорее всего, обусловлено растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы и гемицеллюлоз.

Для оценки влияния ферментной обработки на физикомеханические показатели целлюлозы необходимо проведение дальнейших экспериментов.

В табл. 2 представлены результаты ферментных обработок образцов лиственной целлюлозы, отбеленной в производственных (образец а) и лабораторных условиях (образец б). Эти данные позволили провести сравнение результатов, полученных в производственных и лабораторных условиях.



Таблица 2. Сравнительная характеристика образцов целлюлозы после ферментной обработки, отбеленных в производственных (а) и лабораторных (б) условиях по схемам  $\Phi_1$ -Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>-Д<sub>1</sub>-Щ<sub>2</sub>-Д<sub>2</sub>- $\Phi_2$ (1) и  $\Phi_1$ -Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>Г-Д<sub>1</sub>-Щ<sub>2</sub>-Д<sub>2</sub>- $\Phi_2$ (2)

№ схемы отбелки	Условия ферментной обработки		Прирост белизны, %		Снижение реверсии ( $R_{\text{конт}}-R_{\text{ф.обр.}}$ ), %		Белизна в контрольном образце до ферментной обработки, %		Снижение содержания =СО групп в целлюлозе, %	
	t, °С	pH	а	б	а	б	а	б	а	б
1	50	5	1,19	1,09	2,53	2,47	88,58	86,85	0,16	0,16
	60	7	1,29	1,23	1,79	1,13	88,58	87,28	0,07	0,11
	70	6	1,30	1,25	2,01	1,29	88,58	87,30	0,03	0,07
2	50	5	1,43	1,52	1,56	1,26	87,68	85,59	0,15	0,15
	60	7	1,62	1,67	1,30	1,07	87,68	85,86	0,10	0,13
	70	6	1,49	1,52	1,32	1,20	87,68	85,57	0,13	0,17

Результаты, приведенные в таблице 2, свидетельствует о хорошем качестве моделирования процесса отбелки в лабораторных условиях.

Выводы:

1. Установлено, что ферментная обработка белевой лиственной сульфатной целлюлозы ( $\Phi_2$ ) ферментом Biobrite 100 по схемам  $\Phi_1$ -Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>-Д<sub>1</sub>-Щ<sub>2</sub>-Д<sub>2</sub>- $\Phi_2$ ;  $\Phi_1$ -Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>Г-Д<sub>1</sub>-Щ<sub>2</sub>-Д<sub>2</sub>- $\Phi_2$ ; А-Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>ОП-Д<sub>1</sub>- $\Phi_2$ , обеспечивает прирост белизны, снижение ее реверсии, которое сопровождается снижением содержания =СО и -СООН групп.

2. Установлены оптимальные режимы для проведения ферментной обработки, соответствующие для всех исследуемых схем отбелки: pH 5, температура 50 °С; pH 6 – 70 °С; pH 7 – 60 °С при продолжительности 180 минут, концентрации массы 8 %.

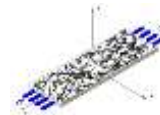
3. Установлено влияние схем отбелки на эффективность ферментной обработки белевой целлюлозы. Максимальный прирост белизны после ферментной обработки был получен для схемы с использованием гипохлорита натрия. Одновременно для этой схемы установлено максимальное значение реверсии белизны, что свидетельствует о высокой чувствительности образца к окислению. Минимальное значение прироста белизны при максимальном значении снижения реверсии имел образец целлюлозы, отбеленный по шестиступенчатой схеме ECF.



### Список литературы

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 3 / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Большая Российская энциклопедия, 2005. 972 с.
2. Pulp bleaching: principles and practice / edited by Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve. Atlanta: TAPPI PRESS, 1996. 868 p.
3. Лебедева И.А., Кречетова С.П. Отбелка древесной массы. М., 1973. 160 с
4. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Издание 3-е. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 680 с.
5. ISO 2470 Метод определения белизны.
6. ГОСТ 29331 – 92. Бумага и картон. Ускоренное старение. Часть 4. Сухая тепловая обработка при 120 или 150 °С в течение 24 ч.





## **ЗНАЧИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ**

**А.В. Синчук, О.И. Блинушова, Е.А. Овсянникова, Д.Н. Жирнов**  
ООО "УК" ОБФ", ООО «Сухонский ЦБК», Россия

*Учитывая сложный характер подготовки массы (включая химию короткой циркуляции БДМ), предприятию следует стремиться достигать всех его целей механическими способами. Прежде чем планировать улучшения с использованием химических добавок, следует провести механическую оптимизацию системы, включая высокоэффективное перемешивание массы и химикатов.*

## **THE IMPORTANCE OF MECHANICAL STABILIZATION OF PROCESSES AT MANUFACTURING OF THE TARE CARDBOARD FROM PAPER FOR RECYCLING**

**A. Sinchuk, O. Blinushova, E. Ovsyannikova, D. Zhirnov**  
Open Company "Managing company" Incorporated Paper-mills", Open Company "Suhonsky PPM", Russia

*Considering difficult character of preparation of pulp (including chemistry of short circulation PM), the enterprise should to aspire reach all its purposes in the mechanical ways. Before to plan improvements with use of chemical additives, it is necessary to spend mechanical optimisation of system, including highly effective hashing of weight and chemicals.*

На протяжении ряда лет в ООО «УК «ОБФ» планомерно проводятся исследования, связанные с механической стабилизацией процесса производства тарного картона из макулатуры.

К числу важных факторов механической стабилизации процессов относится перемешивание химикатов с волокнистой суспензией (по критерию физико-механических показателей (ФМП) тарного картона).

### *Методика НИР*

В лабораторных условиях воспроизводили условия дозирования химикатов в технологическом потоке. В усреднённую массу, отобранную из технологического потока (до введения первого химиката) в последовательности, принятой по регламенту, дозировали те же реагенты, но при тщательном гарантированном перемешивании при введении каждого из химикатов, в том числе перед подачей массы в отливную камеру листоотливного аппарата ЛОА. Полученные отливки сравнивали (по критериям ФМП) с отливками из массы с химическими вспомогательными веществами (ХВВ), отобранной из технологического потока.



Перемешивание химикатов в лабораторных условиях проводилось на магнитной мешалке. Введение химикатов в лабораторных условиях проводили в каждую навеску массы перед отливом на листоотливном аппарате (ЛОА).

Химикаты на производстве и в лабораторных условиях вводили в макулатурную массу в следующей последовательности: крахмал; биоцид; АКД.

Композиция макулатурной массы поддерживалась в соответствии с технологическим регламентом. На БДМ вырабатывали картон для плоских слоев гофрированного картона марки К2, 125 г/м<sup>2</sup>.

Из технологического потока отбиралось расчётное количество следующих видов макулатурной массы для проведения исследований: длиноволокнистой фракции (ДВФ) после размола; коротковолокнистой фракции (КВФ) после сгущения); из напорного ящика БДМ.

Работа проводилась по 4-м вариантам:

1. Исследование массы без ХВВ.

Отбирали макулатурную массу до размола (ДВФ + КВФ) и составляли композицию аналогичную производственной (на момент отбора проб ДВФ – 62 %, КВФ – 38 %).

Первую серию исследований проводили с разбавлением обеих фракций дистиллированной водой и выявили, что такая методика не приемлема при выполнении подобных исследований, что отражено в разделе обсуждения полученных результатов. Поэтому массу разбавляли подсеточной водой до концентрации замеренной в напорном ящике.

2. Исследование массы после введения последнего химиката.

Отбиралась масса из напорного ящика БДМ в три приёма с периодичностью 20 минут и составлялась средняя проба.

3. Исследование массы отобранной в технологическом потоке без ХВВ с введением химикатов в лабораторных условиях.

Отбиралась макулатурная масса ДВФ после размола на дисковой мельнице и КВФ. Составляли композицию аналогичную производственной массе (на момент отбора проб ДВФ – 62 %, КВФ – 38 %). Масса разбавлялась подсеточной водой до уровня концентрации в напорном ящике. Дозирование химикатов производилось в количестве, подаваемом на производстве в момент отбора проб.



4. Исследование массы отобранной в потоке без ХВВ с введением химикатов в лабораторных условиях с дозировкой 50 % от технологических норм.

Отбиралась макулатурная масса ДВФ после размола на дисковой мельнице и КВФ. Составлялась композиция аналогичная производственной (на момент отбора проб ДВФ – 62 %, КВФ – 38 %). Масса разбавлялась подсеточной водой до уровня концентрации в напорном ящике. Дозирование химикатов проводилось в количестве 50 % от подаваемого на производстве в момент отбора проб.

По всем вариантам изготовляли отливки массой 125 г/м<sup>2</sup> с последующим определением физико-механических показателей. Все полученные данные приведены в таблицах 1, 2 (1-я серия опытов); 3 и 4 (2-я серия опытов).

Таблица 1. Параметры макулатурной массы и композиционного состава (1-я серия)

Характеристика	Макулатурная масса, вариант						
				1	2	3	4
	ДВФ до размола	ДВФ после размола	КВФ	ДВФ после размола +КВФ без химикатов	Напорный ящик №1	ДВФ после размола +КВФ+ химикаты (100 %)	ДВФ после размола +КВФ+ химикаты (50 %)
Температура, °С	36	36	36	23	37	23	23
pH	7,19	7,18	7,19	7,25	7,16	7,40	7,46
Концентрация, %	2,9	3,99	1,38	2,46	0,85	2,49	2,45
Степень помола, °ШР	21	27	45	29	45	29	29
Длина волок на, дцг (мм)	90,4 (1,90)	85,4 (1,82)	48,6 (1,18)	66,8 (1,5)	60,9 (1,38)	66,9 (1,5)	66,5 (1,5)
Водоотдача, с	13,8	17,6	41,2	22,4	40,8	19,5	21,6
Мутность, FNU	0,111	0,199	0,131	0,192	0,045	0,055	0,090
Z-потенциал, мВ	-14,0	-14,9	-12,8	-16,0	-10,0	-12,7	-14,6
Электропроводность, мк·С/см	0,912	0,955	0,876	0,909	0,799	0,854	0,868
Катионная потребность, мг/л	250	250	230	260	160	220	230
Зольность, %	5,1	4,4	6,7	5,1	7,1	5,26	5,25



Таблица 2. Физико-механические показатели отливок по вариантам (1-я серия)

№ варианта	Характеристика варианта	Физико - механические показатели					
		ССТ, кН/м	СМТ, Н	РСТ, Н	SCT, кН/м	Сопротивление продавливанию, кПа	Удельное сопротивление разрыву, кН/м
1	ДВФ после размола +КВФ без добавления химикатов	1,28	193	123	3,21	327	4,6
2	Масса из напорного ящика	1,76 +38%	285 +48%	164 +33%	4,18 +30%	416 +27%	5,5 +20%
3	ДВФ после размола +КВФ + химикаты в количестве 100 %	1,54 +20%	241 +25%	134 +9%	3,48 +8%	412 +26%	5,5 +20 %
4	ДВФ после размола + КВФ + химикаты в количестве 50 %	1,47 +15%	197 +2%	130 +6%	3,28 +2%	360 +10%	5,1 +11%

*Обсуждение результатов полученных по первому варианту исследований*

Как отмечено в методике, на первом этапе разбавление смеси КВФ и размолотой ДВФ проводили дистиллированной водой с исходной концентрацией равной 2,46 %.

В результате физико-механические образцов картона из массы, обработанной химикатами в лабораторных условиях, оказались ниже, по сравнению с образцами, полученными из массы (отобранной из напорного ящика) обработанной химикатами в технологическом потоке. Причиной такого контраста в свойствах образцов является не учтенное нами разбавление массы в технологическом потоке перед напорным ящиком оборотной водой с большим содержанием мелочи и сорбированных на её поверхности химических вспомогательных веществ (в рассматриваемом случае – крахмала). Доказательством служат характеристики массы в напорном ящике: длина волокна 60,9 дцг; степень помола 45 °ШР; водоотдача 40,8 с при температуре 37 °С (при пониженной вязкости воды, а следовательно лучшей фильтруемости); зольность 7,1 %.

Это значит, что волокнистый слой на сетке формируется с очень малыми полузакупоренными порами (по причине присутствия в суспензии мелочи с химией) и большим сопротивлением фильтрации.



Таблица 3. Параметры макулатурной массы и композиционного состава (2-я серия)

Характеристика	Макулатурная масса, вариант						
				1	2	3	4
	ДВФ до размола	ДВФ после размола	КВФ	ДВФ после размола +КВФ без химикатов	Напорный ящик №1	ДВФ после размола +КВФ+ химикаты (100 %)	ДВФ после размола +КВФ+ химикаты (50 %)
Температура, °С	36	36	37	23	36	23	23
pH	7,19	7,19	7,16	7,36	7,27	7,35	7,32
Концентрация, %	2,9	3,92	1,46	0,85	0,82	0,83	0,84
Степень помола, °ШР	21	23	36	34	35	34	34
Длина волокна, дцг (мм)	90,4 (1,90)	96,2 (1,98)	54,4 (1,27)	77,4 (1,67)	59,3 (1,38)	77,3 (1,67)	77,1 (1,67)
Водоотдача, с	13,8	15,0	32,2	26,8	31,2	22,4	24,7
Мутность, FNU	0,111	0,108	0,14	0,064	0,041	0,047	0,070
Z-потенциал, мВ	-14,0	-	-	-	-	-	-
Электропроводность, мк·С/см	0,912	0,89	0,85	0,89	0,77	0,79	0,84
Катионная потребность, мг/л	250	-	-	-	-	-	-
Зольность, %	5,1	3,7	5,5	6,2	6,2	6,2	6,0

Но даже в этих условиях снижение расхода химикатов вдвое (вариант 4) привело к снижению только сопротивления плоскостному сжатию образцов картона на 22 % и сопротивления продавливанию на 14 % (по сравнению с вариантом 3).

Было принято решение о проведении второго этапа исследований при разбавлении смесей ДВФ и КВФ производственной оборотной водой до концентрации массы в напорном ящике (0,82 %). Естественно, исследования проводили на другой массе. Результаты представлены в табл. 3,4.

*Обсуждение полученных результатов по второму варианту исследований.*

Анализ полученных данных показывает следующее:

Динамика физико-механических показателей образцов картона из массы, отобранной из напорного ящика, и массы, обработанной теми же химикатами в лабораторных условиях при тщательном перемешивании с



одинаковой дозировкой и последовательностью, позволяет говорить о передозировке химикатов, как минимум на 50 %.

Таблица 4. Физико-механические показатели отливок по вариантам (2-я серия)

№ варианта	Характеристика варианта	Физико - механические показатели					
		ССТ, кН/м	СМТ, Н	RCT, Н	SCT, кН/м	Сопротивление продавливанию, кПа	Удельное сопротивление разрыву, кН/м
1	ДВФ после размола +КВФ без добавления химикатов	1,71	223	150	3,85	421	6,2
2	Масса из напорного ящика	1,95 +14%	252 +13%	138 -8%	3,94 +2%	463 +10%	5,8 -6%
3	ДВФ после размола +КВФ + химикаты в количестве 100 %	1,93 +13%	262 17%	164 +9%	3,64 -5%	407 -3%	5,7 -8%
4	ДВФ после размола + КВФ + химикаты в количестве 50 %	1,96 +15%	248 11%	155 +3%	4,07 +6%	453 +8%	5,6 -10%

Более низкие значения показателей SCT и сопротивления продавливанию в варианте 3 можно объяснить большей флокуляцией волокон и соответственно неравномерностью структуры картонного образца.

Достижимый ныне уровень физико-механических показателей тарного картона может быть получен при кардинальном уменьшении расхода химикатов при условии их тщательном перемешивании с массой в трубопроводе перед напорным ящиком.

#### ВЫВОДЫ

1. Традиционная система короткой циркуляции БДМ не обеспечивает однородного (гомогенного) перемешивания массы и химикатов.
2. Выявлена возможность кардинального сокращения расхода химикатов при производстве тарного картона из макулатуры организацией их эффективного перемешивания с волокнистой суспензией.
3. По нашему мнению для хорошего перемешивания, инициирующего электрокинетические взаимодействия химикатов и компонентов суспензии, при которых происходит их эффективная адсорбция на поверхности волокон, наиболее подходящей является система *Wetend TrumpJet*.



4. При моделировании процессов в контуре короткой циркуляции БДМ для корректного сопоставления эффективности работы химических добавок необходимо использовать оборотную (подсеточную) воду для разбавления массы перед отливом образцов в лабораторных условиях.

#### Список литературы

1. Синчук А.В., Спиридонов В.А., Жирнов Д.Н., Овсянникова Е.А. Механическая оптимизация процессов при минимальном расходе химических добавок – лучший способ повышения прочности тарного картона из макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №10. С.56-60.
2. Penniman John G. A nanotechnology – driven, computer – controlled, highly sustainable process for making paper and board /www.tappi.org/.../papers/08na.
3. Penniman John G. Paper chemistry Laboratory, Inc. www.zoominfo.com.
4. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / Химия растительного сырья: 2009. №1. с. 177-184.
5. Summary report (generic + industrial data) on scaling, fouling and corrosion parameters UCM, HOL, PTS, VITO, 24th of May of 2010. – 109 p. www.aquafit4use.eu/userdata/...



## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И ХИТОЗАНА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

О.С. Бровко<sup>1</sup>, Я.В. Казаков<sup>2</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>, Д.А. Тормосина<sup>2</sup>,  
К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*Изучено влияние состава композиции и молекулярно-массового распределения природных полимеров на прочностные свойства пленок, полученных на их основе. По результатам оценки механических свойств в качестве оптимальной предлагается пленочная мембрана, состоящая из полиэлектролитного комплекса на основе лигносульфоната и хитозана с молекулярной массой 90 и 500 кДа соответственно и добавкой целлюлозы 25 %. Пленки такой композиции проявляют наиболее высокие и стабильные прочностные и деформационные свойства.*

## EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF LIGNOSULFONATE AND CHITOSAN ON THE STRENGTH PROPERTIES OF POLYMER FILMS BASED ON THEM

O. Brovko<sup>1</sup>, Y. Kazakov<sup>2</sup>, T. Boitsova<sup>1</sup>, I. Palamarchuk<sup>1</sup>, D. Tormosina<sup>2</sup>, K. Bogolitsyn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Northern Ecological Problems, Russian Academy of Science, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*The influence of composition and molecular weight distribution of natural polymers on the mechanical properties of films obtained from them was studied. The evaluation of mechanical properties in the film serves as an optimum membrane consisting of a polyelectrolyte complex based lignosulfonate and chitosan with a molecular weight of 90 and 500 kDa, respectively, and addition of 25 % cellulose. Films such compositions show the highest and stable strength and deformation properties.*

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПК) – новый класс полимеров, применяющихся для изготовления материалов, используемых для процессов диализа и первопорации [1,2]. Такие полимерные материалы имеют различный композиционный состав, основными элементами которого являются собственно ИПК, также могут быть введены пластификатор и волокнистый наполнитель [3,4]. В лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН разработан способ получения полимерных мембран на основе ИПК из полиэлектролитов природного происхождения лигносульфонатов натрия (ЛС) и хитозана (ХТ). Для получения полимер-





ных мембран применяют ИПК на основе полимеров, макромолекулы которых должны быть достаточно жесткими и образовывать жесткие надмолекулярные структуры.

В процессе образования таких пленок изменяется химический состав и строение исходных соединений: сначала в растворе, затем в момент формирования пленки на поверхности подложки и, наконец, при сушке.

Мембраны получали, смешивая в определенном соотношении водные растворы ЛС (молекулярные массы – ММ 24, 30, 45, 63, 67, 90 кДа) и уксуснокислые растворы ХТ (ММ 30, 87, 150, 330, 500, 1000 кДа) концентрацией 2,5 г/л. Для улучшения механических характеристик пленок в качестве сшивающего агента в композицию добавляли хвойную небеленую целлюлозу. После роспуска в гидроразбивателе, размол целлюлозы проводится до степени помола 30 °ШР. При составлении и композиции пленок целлюлоза использовалась в виде водной суспензии концентрацией 10 г/л. Пленки готовились способом полива на инертную подложку (стекло) с последующей сушкой при комнатной температуре. Полученные мембраны в воздушно-сухом состоянии имеют гладкую поверхность, прозрачны и эластичны, хорошо набухают в воде.

Для оценки прочностных и деформационных свойств пленок проведены испытания образцов на растяжение с получением и математической обработкой кривой зависимости напряжение–деформация ("σ–ε"), получаемой путем обработки индикаторной диаграммы нагрузка–удлинение ("F–Δl") при статических испытаниях на растяжение. Для проведения испытаний на лабораторном резаке вырезали образцы 80×25 мм. При проведении испытаний расстояние между зажимами составляло 50 мм, скорость растяжения образцов – 10 мм/мин, ширина образцов – 25 мм.

При выполнении математической обработки на ПЭВМ экспериментальных кривых нагрузка-удлинение, полученных при параллельных испытаниях, производится построение средней кривой, состоящей из 21 точки, рис. 1, и в каждой точке рассчитываются характеристики, рис. 2: усилие ( $F$ ), Н; удлинение  $\Delta l$ , мм; напряжение ( $\sigma$ ), МПа; деформация ( $\varepsilon$ ), %; текущий модуль упругости ( $E$ ), МПа; модуль общей деформации ( $E_{од}$ ), МПа; работа ( $A$ ), мДж; энергия, поглощаемая при растяжении ( $TEA$ ), Дж/м<sup>2</sup>.

Результаты эксперимента по оценке влияния содержания целлюлозы на механические свойства пленок представлены в табл. 1. Средние для испытанных образцов плёнок кривые зависимости нагрузка-удлинение и напряжение-деформация представлены на рис.3,4.

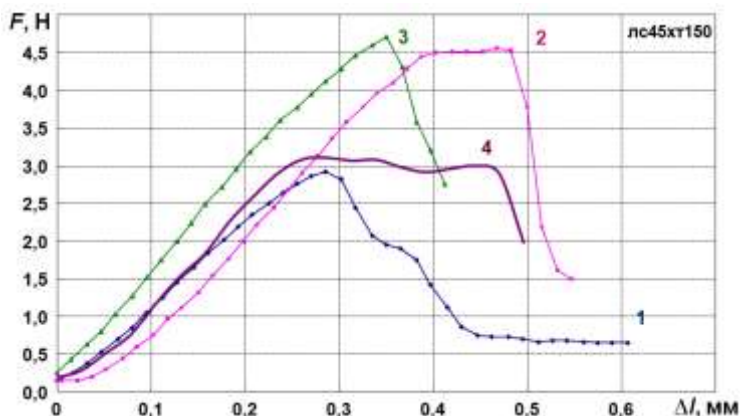


Рис. 1. Графическое представление результатов испытания на растяжение на испытательном комплексе: 1,2,3 – кривые для параллельных образцов в серии; 4 – средняя кривая

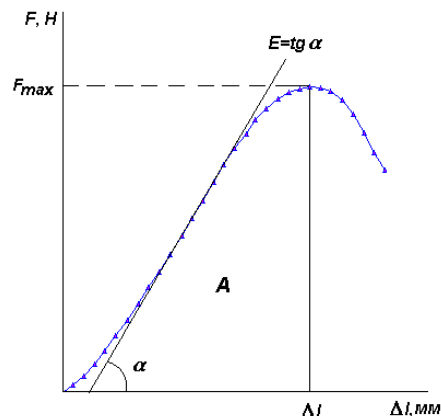


Рис. 2. Методика расчёта механических характеристик плёнок

Все испытанные образцы обладают невысокой прочностью и повышенной хрупкостью. Образцы плёнок отличались по толщине и массе  $1 \text{ м}^2$ , что следует учитывать при анализе результатов. Часть механических характеристик в сильной степени зависят от толщины ( $F$ ,  $A$ ,  $TEA$ ), при вычислении других толщина учитывается в формулах ( $\sigma_p$ ,  $E_1$ ).

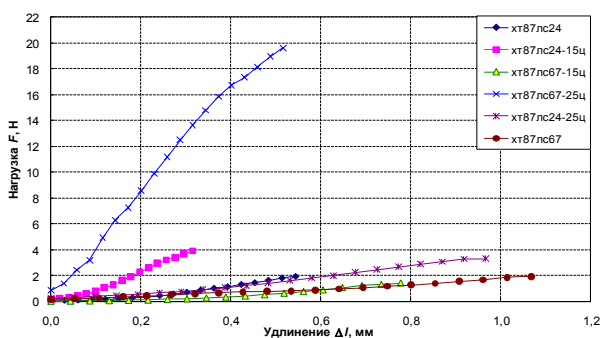


Рис. 3. Средние кривые зависимости «нагрузка-удлинение»

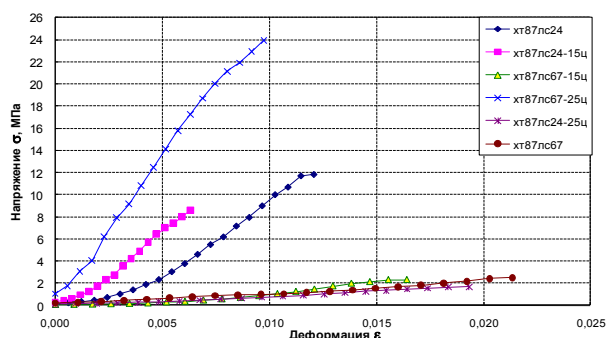


Рис. 4. Средние кривые зависимости «напряжение-деформация»

Таблица 1. Результаты испытаний образцов плёнок на растяжение

Материал	$\delta$ , мкм	$F_{\max}$ , Н	$\Delta l$ , мм	$\varepsilon$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$E_1$ , МПа	$A$ , мДж	$TEA$ , Дж/м <sup>2</sup>
хт87лс24	12	2,13	0,604	1,207	11,81	1733	0,444	592
хт87лс24 -15ц	30	4,20	0,394	0,788	9,20	2035	0,770	1027
хт87лс67-15ц	41	1,60	0,864	1,728	2,61	331	0,436	581
хт87лс67-25ц	53	20,37	0,573	1,147	25,72	3820	6,076	8101
хт87лс24-25ц	79	3,29	0,966	1,932	1,66	126	1,347	1078
хт87лс67	31	1,91	1,068	2,135	2,50	239	0,853	683



Образцы хт87лс24 и хт87лс67, не содержащие в композиции целлюлозных волокон, имеют минимальную толщину, а их аморфная структура не способна обеспечить достаточную прочность и растяжимость. Небольшое увеличение толщины у образца хт87лс67 наблюдается, вероятно, за счет увеличения ММ вводимого ЛС. Введение целлюлозы в композиции увеличило толщину пленок за счет введения толстых волокон и растекания смеси в ограниченном пространстве между волокнами. Введение небольшого количества целлюлозных волокон (образцы хт87лс24-15ц и хт87лс67-15ц), не образующих в структуре самостоятельной сетки, приводит к некоторому увеличению толщины пленки и соответственному возрастанию прочности.

Образец хт87лс67-25ц с повышенным содержанием целлюлозы в композиции демонстрирует механическое поведение, принципиально отличающееся от остальных образцов, что отражается в ходе кривых нагрузка-удлинение и напряжение-деформация, и он обладает наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами. Это может быть связано с формированием самостоятельной сетки из целлюлозных волокон, которая несет основную механическую нагрузку (рис.5).

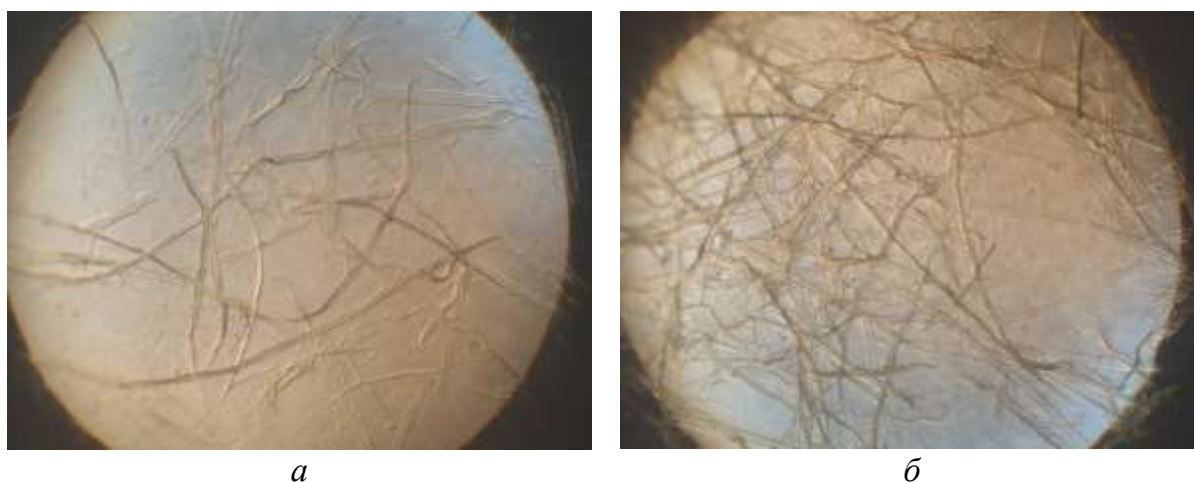


Рис. 5. Микрофотографии пленок, полученные на цифровом микроскопе:  
*а* – содержание целлюлозы 15 %; *б* – 25 %

Для проведения испытаний по оценке влияния ММ ХТ и ЛС на свойства пленок были взяты образцы ХТ с ММ 30, 150, 330, 500, 1000 кДа и образцы ЛС с ММ 24, 45, 63, 90 кДа. Результаты представлены в табл.2.

Пленки из ХТ с ММ 1000 кДа имеют минимальную толщину, обладают низкой прочностью, жесткостью и высокой растяжимостью во всех случаях. Образцы пленок из ХТ с ММ 500 кДа имеют наибольшую толщину



ну, обладают наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами. Мембраны из ХТ с ММ 30 и 150 кДа и ЛС с низкой ММ очень тонкие и хрупкие, поэтому корректно оценить их механические свойства не удалось.

Установлено, что увеличение ММ хитозана снижает жесткость при растяжении пленок и увеличивает их растяжимость. Использование ХТ с ММ более 500 кДа не приводит к улучшению механических характеристик пленок. Увеличение ММ лигносульфонатов увеличивает толщину пленок за счет большей вязкости смеси в жидком состоянии и меньшей площади растекания. При этом увеличивается прочность и растяжимость пленок.

Образцы пленок из ЛС с ММ 90 кДа демонстрируют механическое поведение, принципиально отличающееся от остальных образцов, и они обладают наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами.

Таблица 2. Результаты испытаний образцов плёнок из ЛС с ММ 24...90 кДа и ХТ с ММ 150...1000 кДа на растяжение

Материал	$\delta$ , мкм	$F_{\max}$ , Н	$\Delta l$ , мм	$\varepsilon$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$E_1$ , МПа	$A$ , мДж	$TEA$ , Дж/м <sup>2</sup>
ММ ЛС 24 кДа								
лс24хт150	50	2,41	0,756	1,512	1,93	277	1,215	972
лс24хт330	48	3,21	0,622	1,244	2,68	335	1,134	907
лс24хт500	62	2,92	0,815	1,630	1,88	198	1,240	992
лс24хт1000	40	1,46	1,044	2,087	1,46	143	0,931	745
ММ ЛС 45 кДа								
лс45хт30	95	8,16	0,799	1,597	3,44	510	3,483	2786
лс45хт150	74	4,06	0,522	1,044	2,21	445	1,098	878
лс45хт330	58	3,49	0,614	1,228	2,43	326	1,260	1008
лс45хт500	65	7,31	0,867	1,734	4,50	461	3,502	2801
лс45хт1000	40	2,31	0,741	1,482	2,33	230	0,786	629
ММ ЛС 63 кДа								
лс63хт330	63	3,39	0,670	1,340	2,15	256	1,395	1116
лс63хт500	64	4,74	1,071	2,142	2,96	342	3,206	2565
лс63хт1000	50	1,80	1,269	2,537	1,44	113	1,135	908
ММ ЛС 90 кДа								
лс90хт330	72	7,79	0,693	1,385	4,36	560	2,937	2350
лс90хт500	73	8,72	0,811	1,622	4,81	511	3,860	3088
лс90хт1000	53	5,43	1,096	2,192	4,13	305	2,513	2010



Таким образом, в результате проведенных исследований разработан, апробирован и предложен к использованию способ получения биополимерных композиционных пленок на основе ЛС и ХТ различной композиции с добавками хвойной сульфатной небеленой целлюлозы для использования их в качестве диализных мембран.

Установлено, что пленки без волокна не обладают необходимым уровнем прочностных и деформационных характеристик, и требуется введение волокнистого материала для упрочнения пленок. Количество вводимого хвойного волокна должно составлять не менее 25 %, при этом волокна в структуре пленки должны сформировать самостоятельную сетку.

По результатам оценки механических свойств в качестве оптимальной предлагается мембрана, композиция которой состоит из лигносульфоната с молекулярной массой 90 кДа, хитозана с молекулярной массой 500 кДа и с добавкой целлюлозы 25 %. Пленки из этих компонентов проявляют наиболее высокие и стабильные прочностные и деформационные свойства. Такие пленки обеспечивают следующие характеристики: удлинение до растяжения  $\Delta l$  не менее 0,700 мм, предел прочности при растяжении  $\sigma_p$  не менее 20 МПа, модуль упругости  $E$  не менее 3500 МПа, энергия, поглощаемая при растяжении  $TEA$  не менее 7000 Дж/м<sup>2</sup>, толщина  $\delta$  не менее 70 мкм.

#### Список литературы

1. Кабанов В.А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии, 2005. Т. 74, № 1. С. 5-23.
2. Изумрудов В.А., Сыбачин А.В. Определяющее влияние лиофилизирующего полииона на фазовые разделения в растворах полиэлектролитных комплексов // Высокомолекулярные соединения, А.: 2006. Т.48. №10. С.1849–185
3. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат – хитозан. Химия растительного сырья. Барнаул. 2008. № 4. С. 24–29.
4. Бровко О.С., Казаков Я.В., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А. Применение целлюлозных волокон для повышения прочности полимерных диализных мембран // Матер. I Междун. науч.-техн. конф. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». Архангельск, 13-17 сентября 2011 г. С. 251-256.



## **ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКОН И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЁЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИД КАЛИЯ – ГИДРАЗИН – ИЗОБУТАНОЛ – ВОДА**

**Г.А. Пазухина, В.А. Удальцов**

*Санкт-Петербургский Государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова, С-Петербург, Россия*

*Система гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода решает ряд проблем щелочной варки. Для древесины берёзы температура щелочной варки в исследованной системе может быть уменьшена вплоть до 125°C при продолжительности процесса варки 3...5 часов. Определены фракционный состав и размерные характеристики волокон, рассмотрено их влияние на физико-механические свойства целлюлозы.*

## **CHARACTERISTICS OF FIBERS AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIRCH PULP DELIGNIFIED BY USING POTASSIUM HYDROXIDE – HYDRAZINE – ISOBUTYL ALCOHOL – WATER SYSTEM**

**G.A. Pazukhina, V.A. Udaltsov**

*Saint-Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russia*

*The potassium hydroxide – hydrazine – isobutyl alcohol – water system solves several problems of sodium cooking. In this cooking system for birch wood cooking time is 3...5 hours and the temperature could be decreased down to 125°C. Size composition and dimensional characteristics of fibers were determined, as well as its effect on strength properties of pulp.*

В современных условиях щелочной способ производства целлюлозы, основанный на применении соединений натрия, достиг определённого совершенства и получил широкое распространение в виду отсутствия каких-либо особых требований к растительному сырью, разработанной системы регенерации химикатов и получения целлюлозы с высокими показателями механической прочности. Одним из перспективных направлений дальнейшего развития технологии щелочной варки является замена основного делигнифицирующего реагента – NaOH, на KOH и разработка на его основе многокомпонентных (композиционных) варочных систем [1, 3, 4], исключая использование соединений серы. При этом каждый вводимый в варочную систему компонент вносит свой индивидуальный вклад в совершенствование технологии щелочной варки, приближая её к биотическим процессам.



Особый интерес представляет разрабатываемая варочная система: гидроксид калия – гидразин – изобутиловый спирт – вода. Применение гидроксида калия при производстве целлюлозы имеет реальную перспективу, если содержащиеся в отработанной жидкости соединения калия возвращать основному потребителю – аграрному производству. Известно, что содержащиеся в отработанном щелоке продукты деструкции древесного вещества благоприятно влияют на структуру почвы, повышают урожайность и улучшают качество сельскохозяйственной продукции [1, 2, 4]. Присутствующий в этой системе гидразин является восстановителем, ускоряет процесс делигнификации и защищает углеводные компоненты древесины от реакции отщепления (“peeling”). Изобутиловый спирт ограниченно смешивается с водой и не растворяет гидроксид калия и гидразин. Введение изобутилового спирта по завершении пропитки древесной щепы водным раствором гидроксида калия, содержащим гидразин, и отбора остатка пропиточного раствора, сохраняет высокую концентрацию делигнифицирующих веществ в зоне химических реакций, что ускоряет процесс варки. В результате конечную температуру щелочной варки древесины берёзы удалось понизить до 125...130°C, что особенно важно для сокращения расхода энергии при отсутствии применяемой на действующих заводах системы регенерации химикатов, основанной на сжигании органических веществ отработанной варочной жидкости. По окончании варки изобутиловый спирт легко отслаивается от водной части отработанной жидкости и без перегонки после восполнения свежим изобутиловым спиртом используется на последующую варку.

Как показывают приведённые в табл. 1 данные, получаемая по разрабатываемому методу целлюлоза из древесины берёзы имеет широкий диапазон по выходу (46...54 %) и содержанию лигнина (3...9 %), а по показателям механической прочности вполне сравнима и конкурентоспособна с сульфатной лиственной целлюлозой.

Таблица 1. Качественные показатели образцов целлюлозы

Показатели целлюлозы	Значения
1 Выход, % от массы абс. сух. древесины	46...54
2 Содержание лигнина, % от массы абс. сух. целлюлозы	3...9
3 Разрывная длина, м	7000...9500
4 Сопротивление излому, ч. д. п.	700...2000
5 Сопротивление раздиранию, мН	600...1000
6 Сопротивление продавливанию, кПа	280...400



Характеристика волокон образцов целлюлозы, полученная с помощью прибора Файбертестер, с выходом и содержанием лигнина, близким к граничным значениям (табл. 2) показывает, что углубление процесса делигнификации понижает среднюю длину и ширину волокон, несколько уменьшает фактор формы, не влияет на длину сегмента, незначительно повышает число изломов на волокно и существенно увеличивает грубость волокон. Выявленные закономерности по изменению геометрических размеров и свойств волокон свидетельствуют о гибкости разрабатываемого способа варки с точки зрения управления и регулирования физико-механических свойств получаемой целлюлозы.

Таблица 2. Характеристика волокон образцов целлюлозы

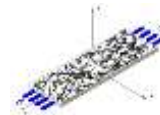
Показатели целлюлозы и составляющих её волокон	№ образца	
	1	2
1 Выход целлюлозы, % от массы абс. сух. древесины	47,0	52,5
2 Содержание лигнина, % от массы абс. сух. целлюлозы	3,5	7,3
3 Средняя длина волокон, мм	1,190±0,005	1,329±0,031
4 Средняя ширина волокон, мкм	24,2±0,2	28,5±0,2
5 Средний фактор формы, %	90,2	87,3
6 Число изломов на волокно	0,49	0,51
7 Средняя длина сегмента, мм	0,94	0,94
8 Грубость волокон, мкм/м	107,1	212,9

Приведённые на рис. 1 для образца целлюлозы №1 характеристики геометрических размеров волокон демонстрируют высокую однородность волокон по длине (доля волокон длиной 0,75...1,75 мм превышает 90 %), по ширине, а также по форме волокон, что благоприятно сказывается на показателях механической прочности и свойствах целлюлозы.

В заключение следует отметить, что разрабатываемый способ варки:

- комплексно использует древесину и варочные реагенты, применяя содержащиеся в отработанной водной части жидкости минеральные и органические вещества в качестве органоминеральных удобрений;
- исключает громоздкую, капиталоемкую, сложную в обслуживании, высокотемпературную систему регенерации химикатов;
- решает ряд экологических проблем, в том числе резко сокращает постоянные многотоннажные выбросы “парникового газа” CO<sub>2</sub> в атмосферу за счёт исключения существующей системы регенерации химикатов,





основанной на сжигании в СРК получаемых продуктов деструкции древесины при варке целлюлозы и топлива (мазута или газа) в известерегенерационной печи;

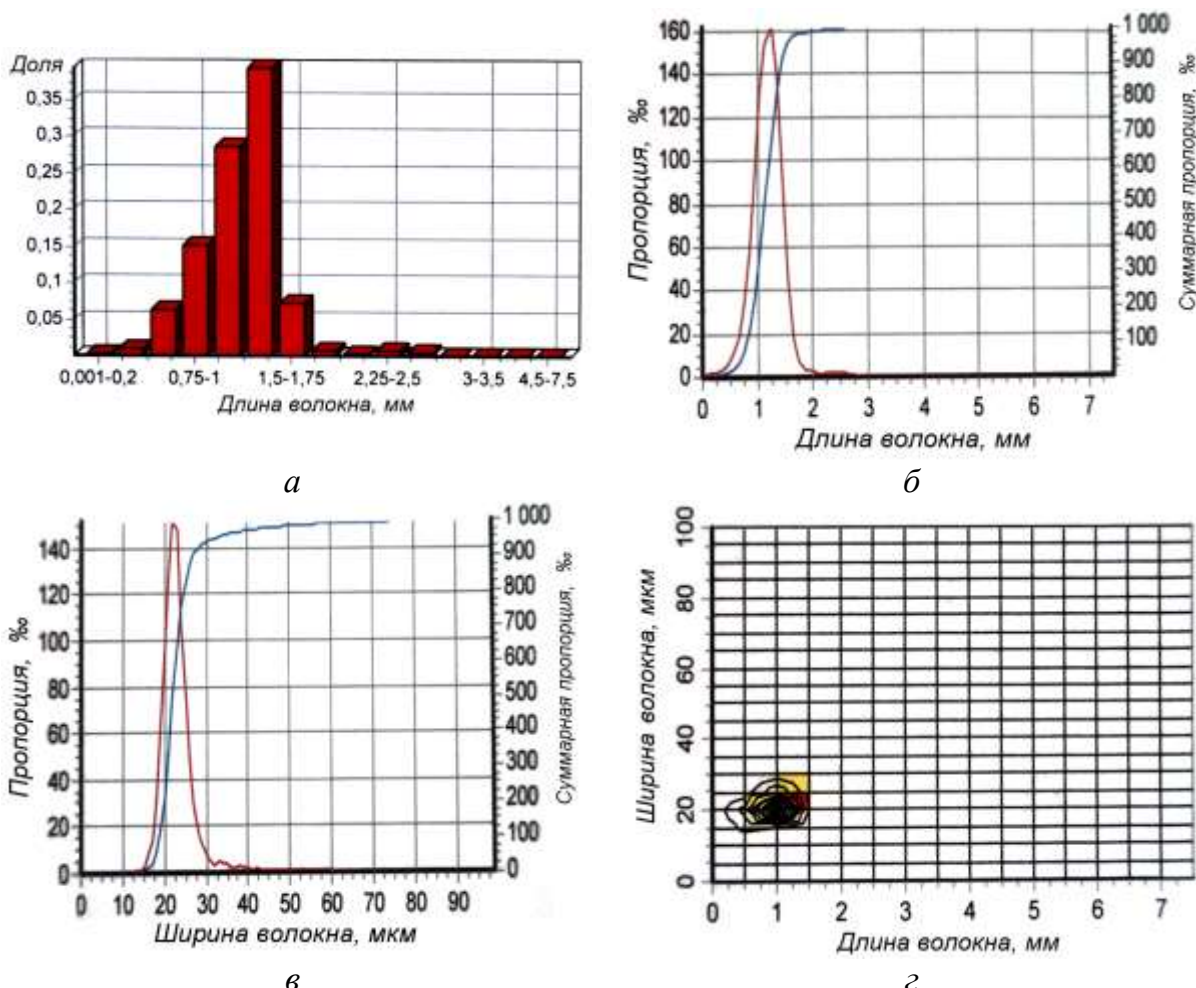
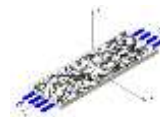


Рис. 1. Фракционный состав образца целлюлозы №1: а, б – по длине волокон, в – ширине волокон; г – форме волокон

- прекращает добычу  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  для заводов по производству целлюлозы сульфатным способом практически без расширения добычи соединений калия, использует их в двух последовательно выстроенных технологиях – для производства целлюлозы и органоминеральных удобрений.

### Список литературы

1. Пазухина Г. А., Давляшин К. С. Комплексная переработка растительного сырья при получении целлюлозы с использованием соединений калия // Тезисы докладов междунар. научно-практического семинара “Научно-технические



решения актуальных проблем на предприятиях целл.-бум. промышленности”. 2008. Беларусь, Минск: БГТУ. С. 36-39.

2. Тельшева Г. М., Панкова Р. Е. Удобрения на основе лигнина. Рига: Зинатне, 1978. 64 с.

3. Huang G., Zhang C., Chen Z. Pulping of wheat straw with caustic potash-ammonia aqueous solutions and its kinetics // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2006. Vol. 14, №6. P. 720-733.

4. Huang G.-L., Shi J. X., Langrish T. A. G. Environmentally friendly bagasse pulping with  $\text{NH}_4\text{OH-KOH-AQ}$  // Journal of Cleaner Production. 2008. Vol. 16, №12. P. 1287-1293.



## АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИЙ СВОЙСТВ ПЕРОКСИДНОЙ И СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ И ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ

**Р.З. Пен<sup>1</sup>, Я.В. Казаков<sup>2</sup>, Н.В. Каретникова<sup>1</sup>, И.А. Вшивкова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*Стебли пшеницы (Triticum sp.) делигнифицировали смесью уксусной кислоты, пероксида водорода, воды (соответственно 65:12:23 по массе) и вольфрамата натрия (концентрация в растворе 0,0015 г·моль/дм<sup>3</sup>); жидкостный модуль 6; температура 80 °С. Пероксидную и сульфатную целлюлозу размолотили до 30 °ШР. Определены морфологические характеристики волокон (длина, ширина, форм-фактор, грубость, число изломов), прочностные свойства бумажных отливок (разрывная длина, сопротивление продавливанию, жесткость при изгибе). Пероксидная целлюлоза менее разрушается при размолоте и не уступает сульфатной целлюлозе по фундаментальным и технологическим свойствам.*

## CORRELATION OF PROPERTIES OF PEROXIDE AND SULFATE PULP OF FIR WOOD AND WHEAT STRAW

**R. Pen<sup>1</sup>, Y. Kazakov<sup>2</sup>, N. Karetnikova<sup>1</sup>, I. Vshivkova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Siberian State University of Technology, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Northen (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*Stems of wheat (Triticum sp.) delignificated with mixture of acetic acid, hydrogen peroxide, water (respectively 65:12:23 on weight) and sodium tungstate (concentration 0,0015 g·mol/dm<sup>3</sup>); liquid module 6; temperature 80 °C. Peroxide pulp and sulfate pulp are beaten to 30 °SR. Morphological characteristics of fibers (length, width, number of breaks, coarseness, shape factor), strength properties of paper castings (breaking length, flexural rigidity) were determinated. Peroxide pulp is less degraded during the beat process and doesn't concede to sulfate pulp along the fundamental and technological properties.*

Материалом для исследования служили образцы целлюлозы, изготовленные в лабораторных условиях перуксусноокислой (далее – пероксидной) и сульфатной варкой соломы и древесины.

Высушенную на воздухе солому пшеницы *Triticum sp.*, заготовленную по окончании вегетационного периода (2010-2011 г., Емельяновский район, Красноярский край), и щепу из стволовой части зрелой древесины ели *Picea obovata sp.* из того же района измельчали в лабораторной дисковой мельнице и фракционировали с помощью набора сит. Для экспериментов использовали фракции, оставшиеся на ситах с круглыми отверстиями диаметром 7 мм.



Пероксидную варку соломы и древесины выполнили со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 65:12:23 (по массе) при жидкостном модуле 6 в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия (концентрация в растворе  $0,0015 \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{дм}^3$ ) по изотермическому режиму при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Режим сульфатных варок: концентрация активной щелочи  $40,2 \text{ г}/\text{дм}^3$  (ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ ); степень сульфидности 23,4 %; жидкостный модуль 4,8; температура варки  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Твердые остатки промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Массовая доля сернокислотного лигнина во всех полученных образцах целлюлозы 3,0...3,5 %, непровара – 0,0...1,5 %.

Для измерения целлюлозных волокон использовали автоматический анализатор L&W Fiber Tester [1].

Все анализы повторялись дважды. В каждом анализе измерялось до 3600 волокон. Относительная погрешность в определении средних значений длины, ширины и форм-фактора не превышала 0,5 %, в определении грубости – 2 %.

Образцы целлюлозы размолоты в аппарате ЦРА до степени помола 28...30 °ШР.

Поскольку размол является деструктивным процессом, кроме обычных показателей (длина, ширина, форм-фактор, грубость волокон) в программу исследования включили измерение параметров локальных деформаций волокон: общего числа изломов, числа больших изломов, среднего угла изломов и средней длины сегментов. При этом изломом считалось отклонение сегмента в точке перегиба от продольной оси волокна более  $20^\circ$ , а большим изломом – отклонение более  $60^\circ$ .

Выполнили также сравнение прочностных свойств бумажных отливок из рассматриваемых видов волокнистых полуфабрикатов. Отливки массой  $75 \text{ г}/\text{м}^2$  изготовили на листоотливном аппарате Рапид-Кетен. Сопротивление бумажных отливок разрыву определили на разрывной машине ИТС 101-0,5 (длина образца 100 мм, ширина 15 мм), продавливанию – на приборе L&W Bursting Strength Tester Code 180, жесткость при изгибе – на приборе Messmer Buchel 116 – BD (длина образца 10 мм, угол изгиба  $15^\circ$ ), «нулевую» разрывную длину – на приборе Pulmac Zero Span Tensile Tester, модель ZS1000-B3.

Результаты измерений приведены в таблице.



Таблица. Свойства волокон и бумажных отливок

Номера позиций на рисунках	Свойства отливок и волокон	Вид сырья			
		пшеничная солома		еловая древесина	
		способ варки			
		пероксид- ный	суль- фатный	перок- сидный	суль- фатный
Свойства отливок:					
1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,606	0,536	0,723	0,571
2	Разрывная длина, км	6,83	4,27	8,85	5,46
3	Сопротивление разрыву при нулевой длине образца, Н/см	98,9	99,2	96,8	92,4
4	Жесткость при изгибе, мН·см	29,0	39,9	24,0	28,4
5	Сопротивление продавливанию, кПа	300	166	375	206
Свойства волокон:					
6	Средняя длина, мм	0,929	0,849	1,226	1,127
7	Средняя ширина, мкм	18,1	15,7	28,9	26,1
8	массовая доля мелочи, %	6,8	10,7	5,0	5,6
9	грубость, дГр	52,9	38,7	103,3	73,7
10	число изломов на 1 мм	0,50	0,63	0,28	0,36
11	число больших изломов на 1 мм	0,15	0,19	0,08	0,09
12	индекс изломов	0,13	0,15	0,07	0,08
13	длина сегментов между точками излома, мм	0,80	0,70	1,10	1,04

Из представленных результатов видно, что пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы не уступает по фундаментальным и основным технологическим свойствам сульфатной целлюлозе, полученной из того же растительного сырья.

Целлюлоза из пшеничной соломы имеет более короткие и тонкие волокна с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью, чем волокна из еловой древесины, но образует более плотный лист бумаги, который, вследствие этого, обладает большей прочностью на разрыв и продавливание и пониженной жесткостью при изгибе.

Почти все измеренные свойства связаны между собой корреляционными зависимостями (рис. 1). Это указывает на существование небольшого числа латентных факторов, обуславливающих эти зависимости [2, 3]. Факторный анализ структуры корреляционной матрицы выполнили цент-



роидным методом в программной среде Statgraphics Plus for Windows v.5. Выявлены два латентных фактора, первый из которых ответственен за 78,2 % суммарной дисперсии изученных свойств, второй – за 14,5 %. Связь свойств образцов целлюлозы с латентными факторами представлена на рис. 2.

Большинство точек сгруппировалось в виде двух кластеров вблизи координатной оси первого фактора. Между свойствами, которым соответствуют точки в пределах каждого из этих кластеров, существуют положительные корреляции. Связи между свойствами, которым соответствуют точки, принадлежащие разным кластерам, характеризуются отрицательными коэффициентами корреляции. Сопоставление графа корреляций (рис.1) и факторных нагрузок свойств (рис. 2) с имеющейся априорной информацией позволяет с высокой степенью вероятности отождествить первый латентный фактор с природой растительного сырья.

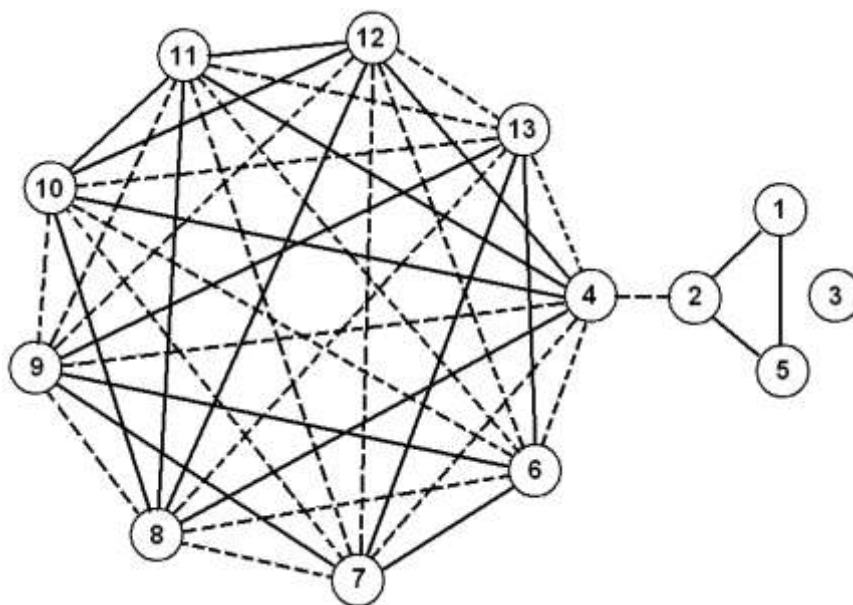


Рис. 1. Граф корреляционных связей. Показаны положительные (сплошные линии) и отрицательные (пунктирные линии) связи с коэффициентом корреляции  $|R| \geq 0,80$ . Свойства отливок: 1 – плотность; 2 – разрывная длина; 3 – прочность на разрыв при нулевом расстоянии между зажимами динамометра; 4 – жесткость при изгибе; 5 – сопротивление продавливанию. Свойства волокон: 6 – длина; 7 – ширина; 8 – массовая доля мелочи; 9 – грубость; 10 – число изломов на 1 мм; 11 – число больших изломов на 1 мм; 12 – индекс изломов; 13 – длина сегмента между точками излома

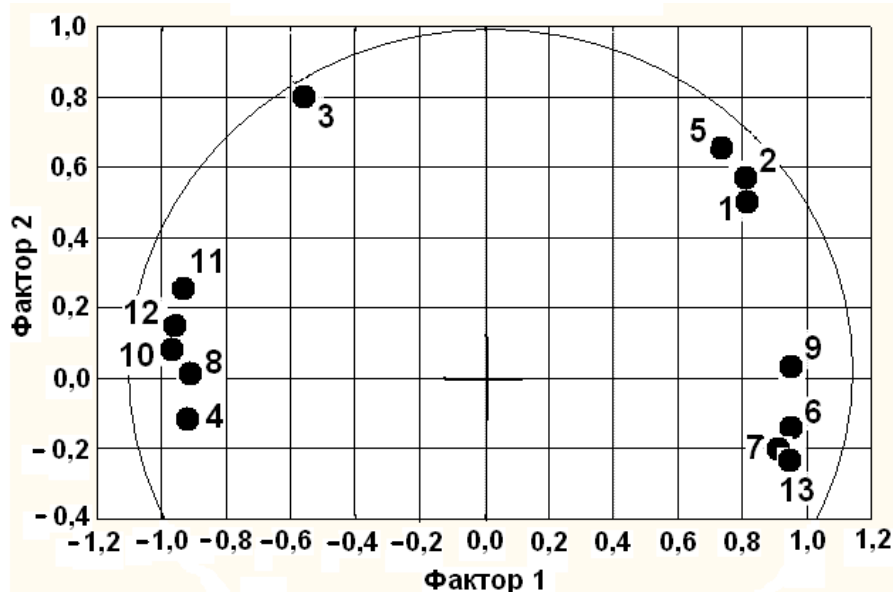


Рис. 2. Расположение нормированных свойств волокон и отливок в пространстве двух латентных факторов (обозначения те же, что на рис. 1).

Второй латентный фактор может быть отождествлен со способом варки целлюлозы, что также не противоречит априорной информации и результатам наблюдений. Наибольшие факторные нагрузки несут точки 1, 2, 3 и 5 (рис. 2). Соответствующие им свойства бумажного листа – плотность, прочность на разрыв и продавливание – зависят как от вида растительного сырья, так и от способа варки. В дисперсию других изученных свойств варьирование второго латентного фактора вносит относительно небольшой вклад.

#### Список литературы

1. Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. AB Lorentzen&Werrte, 2006. 120 p.
2. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод. М.: Мир, 1967. 144 с.
3. Айвазян С.А., Бухштабер В.М., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: классификация и снижение размерности. М.: Статистика, 1989. 607 с.



## AOX CONTENT OF PAPER MANUFACTURED WITH ECF PULPS

**Oleg Stebunov, Aleksandr Koksharov**  
VNIIB, Saint-Petersburg, Russia

*Using common AOX analysis techniques can distinguish between bleached virgin chemical pulps produced with or without the use of chlorine containing bleach chemicals. AOX measurement on commercial paper samples produced with ECF and non-ECF pulps show differences.*

### СОДЕРЖАНИЕ АОХ В ОБРАЗЦАХ БУМАГИ ПРОИЗВЕДЕННЫХ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОТБЕЛЕННОЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЕСФ

**О. Стебунев, А. Кокшаров**  
ОАО «ВНИИБ», Санкт-Петербург, Россия

*Было исследовано содержание АОХ в коммерчески доступных образцах бумаги из России и Европы. В образцах бумаг, которые маркированы как «ЕСФ», содержание АОХ меньше, чем в образцах бумаги, произведенных из целлюлозы, отбеленной с применением хлора.*

Environmental pressure have generate interest in bleaching process that minimize the use of chlorine chemicals. Methods such as AOX developed over the past few years can measure environmental impacts of bleaching with chlorine chemicals and can also provide environmental labeling. In this paper we present data on the AOX content of some mill papers manufactured with and without chlorine chemicals to bleach the pulp.

#### **AOX measurement**

The AOX analyses used the ISO 9562:1989 method.

#### **AOX content of paper samples**

We obtained a variety of commercial printing papers marketed as “ECF” and tested them for AOX content. This means manufacture with ECF pulps. For comparison, we also tested papers manufactured with chlorine based bleaching sequences. Table 1 shows that the papers labeled as ECF pulps contained 64-125 mg/kg of AOX. Non-ECF papers contained 153-376 mg/kg of AOX.





Table 1

Pulp sample	ECF	AOX mg/kg
Russia 1	y	117
Russia 2	y	125
Russia 3	n	177
Russia 4	n	159
Russia 5	n	153
Russia 6	n	225
Russia 7	n	376
Europe 1	y	136
Europe 2	y	93
Europe 3	y	64
Europe 4	n	160



## ОЦЕНКА ЛОКАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МАКРОСТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ КРАФТ-ЛАЙНЕРА

**О.С. Беляев, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Представлена количественная оценка вариации физико-механические характеристики по ширине полотна крафт-лайнера и на локальном участке. Показано, что обладая достаточно стабильными показателями толщины и массы  $1 \text{ м}^2$ , крафт-лайнер имеет высокую вариацию показателей механической прочности не только по ширине полотна, но и на локальном уровне. Предполагается, что для снижения вариации показателей прочности крафт-лайнера необходимо не только постоянно контролировать массу  $1 \text{ м}^2$ , влажность и профиль TSO, но и учитывать неоднородность структуры картона, оцениваемой на анализаторе формования.*

## ESTIMATION OF LOCAL MACROSTRUCTURE AND STRENGTH NONUNIFORMITY OF KRAFT LINER

**O. Belyaev, Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*Quantitative estimation of the variation of physical and mechanical characteristics according to the width of the kraft-liner web and on the local area is given. It is shown that having sufficiently stable performance of thickness and basic weight, kraftliner has high variation of mechanical strength not only in the width of the web, but also on the local level. Assumed that for the reduction of strength parameters variation of kraft-liner, it is necessary not only to continuously monitor the basic weight, humidity and the profile of the TSO, but also take into account the structure heterogeneity of the board, estimated by the formation tester.*

Неоднородность структуры является фундаментальной характеристикой картона, которая зависит от природы волокна, композиции, характеристик КДМ и других производственных параметров. Большая часть свойств картона, например, прочностные свойства и печатные свойства, зависят от режима и качества формования [1].

Кроме этого, на неоднородность структуры сильно влияет склонность волокон к хлопьеобразованию. При существующей технологии изготовления бумаги и картона, получить идеальный гладкий изотропный материал в настоящее время не удастся. В то же время, для большого числа потребителей первостепенное значение имеет стабильность свойств используемого полотна бумаги или картона, обуславливающая как надёжность работы перерабатывающего оборудования, так и качество наносимого типографского отпечатка.



Для достижения равномерного профиля полотна картона по всей ширине тамбура, на современных КДМ с обрезной шириной 4200–6300 мм, используются АСУТП и система управления качеством типа DaVinci, основная задача которых – сведение к минимуму колебаний массы квадратного метра, толщины и влажности картона по ширине КДМ. Однако это не гарантирует стабильности профилей величин потребительских характеристик готовой продукции, определяемых лабораторными методами [2,3].

При контроле качества готовой продукции, для измерения характеристик прочности отбираются пробы с лицевой, средней и приводной части, а по результатам измерения вычисляется среднее значение, которое сравнивается с нормами и делается заключение о соответствии картона определенной марке.

При проведении измерений характеристик качества, в каждой точке отбора (лицо, середина, привод) делается несколько параллельных измерений, результаты которых часто существенно отличаются друг от друга. Безусловно, это связано с неоднородностью структуры материала.

Качество картона согласно ГОСТ Р 53207-2008 и ТУ, принятых на предприятиях отрасли, оценивается, среди прочих, по механическим характеристикам – сопротивление продавливанию и сопротивление сжатию. При проведении данных испытаний нагрузка на образец прилагается локально: сопротивление продавливанию измеряется на участке, диаметром 20 мм, а сопротивление сжатию на коротком расстоянии (SCT) – на участке  $0,7 \times 15$  мм.

Изображения, полученные при определении качества формования картона, показывают сильную неоднородность структуры, наличие крупных и мелких флоккул и промоин, рис.1. Соответственно, величины механических характеристик, измеренных на локальных участках, не могут быть постоянными.

Для оценки степени изменчивости физико-механических характеристик, была проведена работа по анализу вариации характеристик картона крафт-лайнера массой  $115 \text{ г/м}^2$  по ширине тамбура и на локальном участке. Композиция крафт-лайнера включает сульфатную хвойную ЦВВ и листовенную полуцеллюлозу. Испытания проведены в лаборатории ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

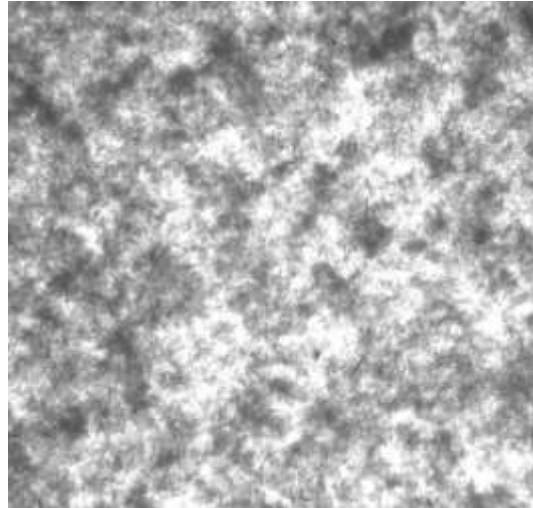


Рис.1. Изображение картона (120×120 мм), полученное на анализаторе формирования *PTA-Line Formation Tester*

Проанализированы два вида образцов: 1) полоса картона длиной 6300 мм и шириной 300 мм, длина полосы соответствует ширине КДМ; 2) образец 120×120 мм, отобранный на расстоянии примерно 1 м от лицевой стороны тамбура непосредственно рядом с отобранной полосой картона.

У полосы картона 6300×300 мм, подготовленной с помощью подрезчика L&W SampleTrimmer, измерения проводились в одной точке с шагом 100 мм, соответствующему шагу измерений на TSO-тестре, всего выполнено 62 измерения.

Образец картона в виде квадрата 120×120 мм, был размечен на 64 одинаковых квадрата размером 15×15 мм, и на каждом участке определяли величину показателя.

Были определены следующие характеристики:

1) Характеристики анизотропии жесткости при растяжении ультразвуковым методом на приборе L&W TSO Tester. Определены следующие характеристики:  $TSI_{MD}$  – индекс жесткости в машинном направлении;  $TSI_{CD}$  – индекс жесткости в поперечном направлении;  $TSI_{MD/CD}$  – соотношение индексов жесткости в машинном и поперечном направлении;  $TSI_{Area}$  – площадь арахисоподобного эллипса жесткости при растяжении, измеренной по всем направлениям;  $TSO-angle$  – угол TCO [3,4]. Измерения проведены для полосы 6300×300 мм с шагом 100 мм, и однократно у образца 120×120 мм.

2) Оценка неоднородности структуры на анализаторе формирования PTA-Line Formation Tester. Определены следующие характеристики: ин-



декс формования  $I_\phi$ , средний размер флоккул в направлении осей OX и OY  $L_x$  и  $L_y$ , мм. Измерения проведены для полосы 6300×300 мм с шагом 100 мм, и однократно у образца 120×120 мм.

- 3) Толщина картона  $\delta$ , мкм, на приборе L&W Micrometer.
- 4) Жёсткость при изгибе  $S_{bCD}$ , кН·м на приборе Messmer Buchel 116.
- 5) Сопротивление сжатию короткого образца  $SCT$ , кН/м на приборе ИТС-403 (Иваново).
- 6) Сопротивление продавливанию  $\Pi$ , кПа на приборе L&W Bursting Strength Tester определялась только для первого образца.
- 7) Яркость точек изображения в проходящем свете в градациях серого определялась только у образца 120×120 мм.

Для всех измеренных характеристик проведена статистическая обработка [5] и рассчитаны характеристики: среднее значение  $\bar{X}$ ; среднеквадратическое отклонение  $\sigma_X$ ; минимальное  $X_{min}$  и максимальное  $X_{max}$  значение; размах варьирования  $R$ , коэффициент вариации  $\nu$ , %. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Статистическая характеристика показателей крафт-лайнера по ширине КДМ

Характеристика	$\bar{X}$	$X_{min}$	$X_{max}$	$R$	$\sigma_X$	$\nu$ , %
полоса картона 6300×300 мм						
$\delta$ , мкм	174	167	187	20	4,48	2,57
Масса 1 м <sup>2</sup> , г	113,5	109,2	115,8	6,6	1,09	0,96
$TSI_{MD}$	13,29	12,77	13,82	1,11	0,25	1,85
$TSI_{CD}$	4,58	3,50	5,12	1,62	0,47	10,16
$TSI_{MD/CD}$	2,93	2,56	3,82	1,26	0,33	11,14
$TSI_{Area}$	25,13	22,50	26,60	4,10	1,20	4,76
$TSO$ -angle	-1,09	-6,87	7,03	13,90	4,39	403,65
$I_\phi$	345	312	384	72	16,89	4,90
$L_{cp}$ , мм	6,02	5,45	6,80	1,35	0,29	4,74
$\Pi$ , кПа	506	409	633	224	48,8	9,66
$SCT_{CD}$ , кН/м	2,38	2,02	3,01	0,99	0,19	8,18
$S_b^{CD}$ , кН·м	0,31	0,21	0,47	0,26	0,06	18,78
образец 120×120 мм						
$\delta$ , мкм	165	157	173	16	3,86	2,33
Яркость	174	119	237	118	28,73	16,50
$SCT_{CD}$ , кН/м	2,27	1,68	3,27	1,59	0,27	11,84
$S_b^{CD}$ , кН·м	0,26	0,16	0,41	0,25	0,05	19,70



Из представленных данных видно, что колебания массы  $1 \text{ м}^2$  и толщины картона, оцениваемые по величине коэффициента вариации  $\nu$ , %, достаточно малы, и составляю причём локальные колебания толщины несколько меньше чем по всей ширине машины, это объясняется зависимостью толщины от положения точки измерения по ширине КДМ. Низкие значения вариации в данном случае, обусловлены тем, что эти показатели контролируется и поддерживается в заданных пределах с помощью АСУТП. В случае измерений на локальном участке, площадь контактной головки микромера превышает размеры промоин, и измерения происходят по максимальным значениям измеряемой зоны.

Изменчивость физико-механических характеристик картона существенно выше. Коэффициент вариации сопротивления продавливанию составляет 9,7 % (для полосы), сопротивления сжатию –  $SCT_{CD} - 8,2...11,8$  % (для полосы и квадрата соответственно), жёсткости при изгибе – 18,8...19,7 %. Причём вариация  $SCT_{CD}$  и  $S_{bCD}$  на локальном участке выше, чем вариация по ширине КДМ.

Причина высокой вариации механических характеристик выявляется с помощью оптического анализатора просвета, измеренный индекс формирования имеет очень высокую величину (332...345), то есть показывает высокую неоднородность структуры, вызванную сильным хлопьеобразованием длинных и жестких волокон хвойной ЦВВ.

Для сравнительной оценки локальной неоднородности показателей по измеренным величинам были построены поверхности, рис. 2.

Из данных рис. 2 следует, что чёткой зависимости между толщиной и величинами механических характеристик не прослеживается, так же не определяется и зависимость между величинами механических характеристик и яркостью просвета. То есть прочность и жесткость картона в том месте, где флоккула, далеко не всегда будет выше прочности участков с пониженной толщиной – промоин.

И так мы видим, что картон крафт-лайнера является очень сложным материалом для изучения его свойств, понимания причин формирования его прочности и жёсткости. Обладая достаточно стабильными показателями толщины и массы  $1 \text{ м}^2$ , крафт-лайнер имеет высокую вариацию показателей механической прочности не только по ширине полотна, но даже на локальном уровне.

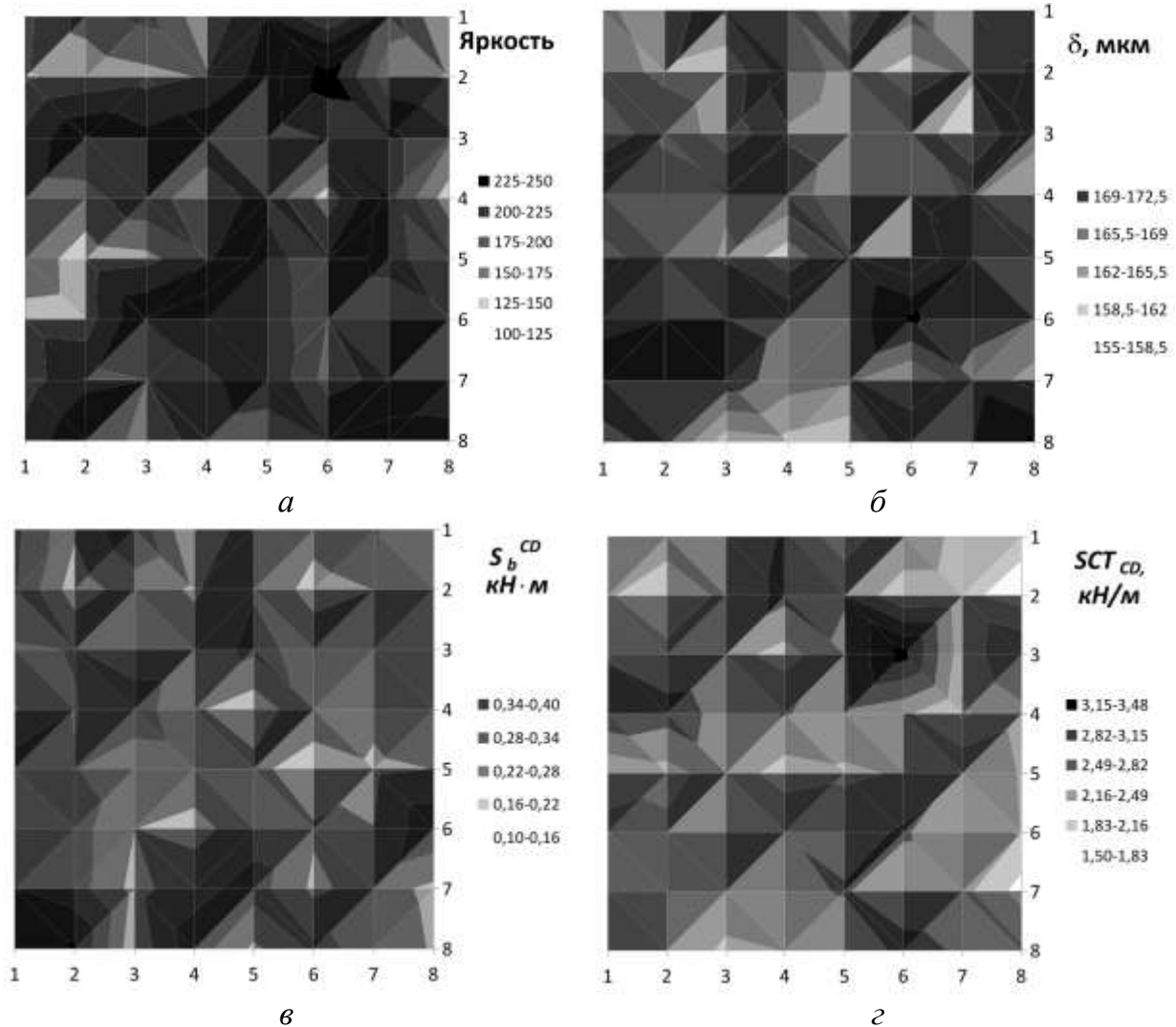


Рис.2. Поверхности, отражающие изменение локально измеренных характеристик крафт-лайнера на площади 120×120 мм

На основании этого можно сделать предположение, что для снижения вариации показателей прочности крафт-лайнера необходимо не только постоянно контролировать массу 1 м<sup>2</sup>, влажность и профиль ТСО [3,4], но и учитывать неоднородность структуры картона, оцениваемой на анализаторе формования, и принимать во внимание не только суммарную неоднородность, но и неоднородности различных классов размеров. Отметим, что при таком подходе все исходные данные могут быть получены неразрушающими методами, а в перспективе, и на основе on-line измерений.

#### Список литературы

1. Bernie J-P. Measuring formation of paper – PaperPerfect method – Lorentzen&Wettré. Kista Snabbtryck, Sweden. 2004. 25 p.



2. Беляев О.С. Казаков Я.В. Сравнительная характеристика вариации физических, упругих и прочностных характеристик крафт-лайнера / В сб. «Современное оборудование и технологии изготовления бумажно-картонной продукции из макулатурного сырья. Производство гофрокартона и изготовление тары»: Материалы и доклады 13-й Междун. науч-техн. конфер. 23-25 мая 2012 г. Караваево. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2012. с.104-110.

3. Белоглазов В.И., Гурьев А.В., Комаров В.И. Анизотропия деформативности и прочности тарного картона и методы ее оценки. Архангельск: изд-во АГТУ, 2005. 252 с.

4. Lindblad, G., Fürst T. The ultrasonic measuring technology on paper and board. Lorentzen&Wettre, ElandersTofters AB, 2001. 100 p.

5. Комаров В.И., Владимирова Т.М., Жабин В.И., Заляжных В.В., Коптелов А.Е., Третьяков С.И. Применение статистических методов контроля и управления качеством технологических процессов, услуг и продукции: Учеб. пособие. Архангельск: Изд-во Арх.гос.техн.ун-т, 2009. 179 с.





## МЕХАНИКА АНИЗОТРОПНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Я.В. Казаков, В.И. Концевая**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Представлены сравнительная характеристика лабораторных отливок, изготовленных на динамическом листоотливном аппарате при изменении скорости формования. Описан принцип динамического формования. Установлены закономерности изменения анизотропии прочности и жесткости образцов из лиственной и хвойной целлюлозы, полученных на динамическом листоотливном аппарате.*

## MECHANICS OF ANISOTROPIC LABORATORY HAND-MADE SAMPLES OF PULP-AND-PAPER MATERIALS

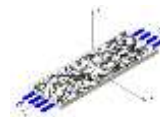
**Y. Kazakov, V. Koncevaaya**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The comparative characteristic of laboratory sheets made on the dynamic sheet former with different formation speed is given. The principle of dynamic forming is described. The regularities of changes in the strength and stiffness anisotropy of the hardwood and softwood hand-made samples obtained by the dynamic sheet former are presented.*

При проведении исследовательских работ по совершенствованию технологии производства бумаги и картона, все модификации параметров технологии или используемых химикатов осуществляются сначала в лабораторных условиях, где основным инструментом является листоотливной аппарат. Анализ результатов тестовых исследований позволяет выбрать параметры новых технологий, обеспечивающих максимальный эффект в условиях конкретного производства, для использования на действующих БДМ и КДМ.

Однако, при разработке решений по совершенствованию технологии бумаги и картона с целью повышения или стабилизации качества продукции, лабораторных образцов, изготовленных только в стандартных условиях на классических динамических аппаратах типа Rapid-Ketten явно недостаточно, поскольку условия их формования, обезвоживания и сушки резко отличаются от условий мокрой, прессовой и сушильной частей современных БДМ и КДМ. Главным отличием лабораторных образцов от машинных является отсутствие ориентации волокон, то есть их изотропность в плане листа. Таким образом, результаты лабораторных испытаний, например, работы новых систем химикатов для мокрой части, будут суще-



ственно отличаться от результатов их применения в условиях реальных БДМ и КДМ.

В ноябре 2012 г. В САФУ был открыт инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера». В состав ИТЦ входят ряд специализированных лабораторий, оснащенных современным наукоемким оборудованием, среди которых важное место занимает Лаборатория исследования композиций и моделирования образцов бумаги и картона [1].

Для моделирования и изготовления лабораторных образцов бумаги и картона помимо двух стандартных листоотливных аппаратов BBS (Estanit) системы Rapid-Ketten, оснащенных модулями замкнутого водооборота в ИТЦ используется лабораторный комплекс для моделирования анизотропных волокнистых структур, изготовленный фирмой TechPap, Франция [3] (рис.1).



Рис.1. Динамический листоотливной аппарат TechPap:  
 а – формующее устройство; б – пресс; в – сушиллка

Он включает динамическое формующее устройство, пресс с регулируемой нагрузкой и устройство контактной сушки с регулируемой температурой, и позволяет максимально приблизить свойства получаемых об-



разцов бумаги и картона к продукции БДМ и КДМ при скорости движения формирующей сетки от 700 до 1400 м/мин, На этом аппарате получают отливки прямоугольной формы размером 245×900 мм.

Большие размеры и прямоугольная форма отливок позволяет провести большое количество испытаний на одной отливке. Кроме этого можно получать многослойные отливки, а также отливки с большим диапазоном массы 1 м<sup>2</sup>.

Формование отливки происходит путем распыления волокнистой массы на сетку, расположенную во вращающемся цилиндрическом сосуде. Сетка омывается водяной струей, создающей водяную стенку, рис.2. Отливки обезвоживаются под воздействием центробежной силы, создаваемой при вращении сосуда.

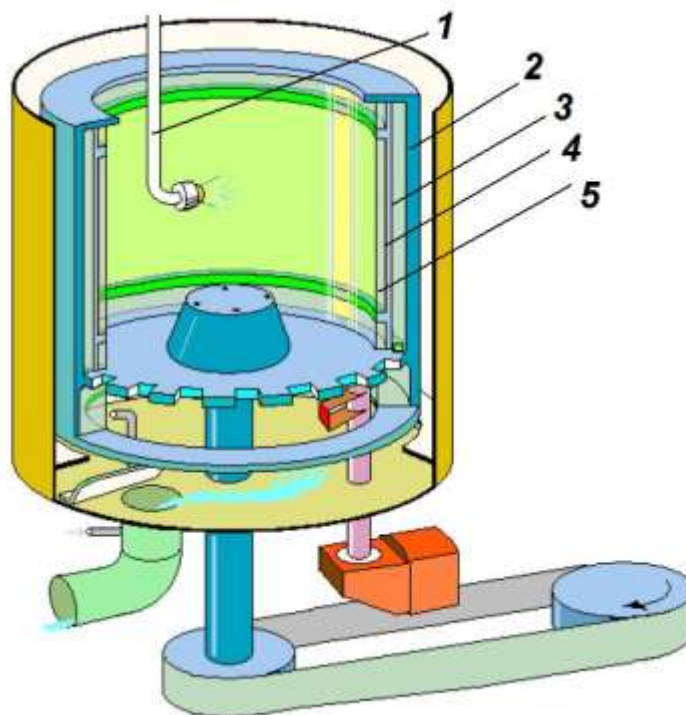


Рис.2. Элементы формирующей камеры динамического листоотливного аппарата: 1 – перемещающийся спрыск с соплом, формирующим плоскую струю; 2 – отливная камера; 3 – перфорированный цилиндр; 4 – сетка; 5 – водяная стенка

Принцип динамического формования отливок состоит в следующем. Основной частью оборудования является вращающийся вокруг вертикальной оси барабан. Внутри барабана расположена вторая перфорированная стенка. Поступающая в барабан вода при скорости вращения барабана свыше 700 оборотов в минуту под воздействием центробежной силы образует вертикальную водяную стенку, которая покрывает перфорированную



стенку и движется вместе с ней. Перед изготовлением отливки на внутреннюю часть перфорированной стенки устанавливается формующая сетка. При работе формера вода покрывает сетку и перфорированную стенку и образует слой, толщиной около 5 мм. Направленный под определенным углом распылитель, равномерно перемещаясь вверх и вниз, впрыскивает под давлением разбавленную волокнистую массу через распределительную насадку на водяную стенку. Волокна проходят к сетке через водяную стену и формируется слой волокнистой массы до достижения заданной массы  $1 \text{ м}^2$ . По окончании введения необходимого количества волокна вода удаляется из барабана, после чего на сетке остается влажная волокнистая масса. После остановки вращения барабана, отливку разрезают и вынимают из барабана вместе с сеткой.

Для снятия влажной отливки с сетки, ее накрывают фильтровальной бумагой и прокатывают валиком. Отливку прессуют и сушат между слоями фильтровальной бумаги, что обеспечивает получение сформованной отливки, подобной листу, произведенному промышленным способом.

При работе на листоотливном аппарате могут быть изменены ряд параметров формования, среди которых важнейшее для структуры материала место занимает регулирование скорости сетки.

Нами было проведено исследование влияния скорости движения сетки при формировании анизотропных лабораторных отливок на динамическом листоотливном аппарате TechPar на свойства материала. Из размолотой на мельнице Йокро до  $30^\circ\text{ШР}$  сульфатной беленой хвойной и лиственной целлюлозы были изготовлены отливки  $245 \times 900 \text{ мм}$  с целевой массой  $1 \text{ м}^2$  60 г.

При оценке свойств полученных образцов, на приборах, установленных в ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», были определены:

- физические характеристики – масса  $1 \text{ м}^2$ , толщина  $\delta$ , мкм, плотность  $\rho$ ,  $\text{г/см}^3$ ,
- выполнены измерения неразрушающими методами: толщина отливок  $\delta$ , мкм, на приборе L&W Micrometer; оценка неоднородности структуры на анализаторе формования PTA-Line Formation Tester; характеристики структуры на приборе PTA-Line для определения шероховатости и пористости по Бендтсену характеристики анизотропии жесткости при растяжении ультразвуковым методом на приборе L&W TSO Tester.
- сопротивление раздиранию  $R$ , мН на приборе L&W Tearing Tester;



- характеристики деформативности и прочности при растяжении, на приборе ИТС-101 (Иваново) с получением и математической обработкой кривых зависимости нагрузка-удлинение « $F, Н - \Delta l, мм$ » и «напряжение-деформация» « $\sigma, МПа - \varepsilon, \%$ » [2].

Результаты измерений представлены в табл. 1. Отливки, изготовленные с различной скоростью движения сетки, имеют практически идентичные физические свойства, однако, пористость материала при этом изменяется, что объясняется изменением условий укладки волокон в структуре при формовании.

Таблица 1. Физико-механические характеристики анизотропных лабораторных образцов белой сульфатной целлюлозы

Характеристика	Направление	Лиственная целлюлоза			Хвойная целлюлоза		
		Скорость сетки, м/мин					
		900	1150	1350	900	1150	1350
Масса 1 м <sup>2</sup> , г		61,6	61,7	63,7	62,3	62,1	59,4
Толщина, $\delta$ , мкм		81,7	80,4	82,4	95,8	95,8	92,8
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		0,753	0,730	0,773	0,697	0,679	0,698
Пористость, мл/мин		944	624	357	288	279	268
Воздухопроницаемость (Герлей), сек		13	19	34	44	44	45
Индекс формования, $I_{\phi}$		34,0	38,7	36,7	32,9	35,8	38,1
Средний размер флоккул, $L_x, L_y$ , мм	MD	5,95	6,31	5,69	5,81	6,09	5,62
	CD	5,62	4,93	5,25	5,37	5,49	5,20
	MD/CD	1,06	1,28	1,08	1,08	1,11	1,08
Разрывная длина, $L$ , м	MD	10750	11600	13200	13700	14750	14450
	CD	3800	3150	2450	3200	3500	3450
	MD/CD	2,83	3,68	5,39	4,28	4,21	4,19
Жесткость при растяжении, $S_t$ , кН/м	MD	462	682	753	685	646	722
	CD	212	197	167	189	169	166
	MD/CD	2,18	3,46	4,51	3,62	3,82	4,36
$TEA$ , Дж/м <sup>2</sup>	MD	95,5	97,6	113,6	141,1	135,8	96,1
	CD	48,7	43,9	35,9	41,4	46,7	45,9
	MD/CD	1,96	2,22	3,17	3,41	2,91	2,09
Сопротивление раздиранию, $R$ , мН	MD	302	333	294	282	268	233,5
	CD	463	465	497	575	568	524
	MD/CD	0,65	0,72	0,59	0,49	0,47	0,45
$TSI_{MD}$	MD	17,4	18,5	19,0	17,8	20,1	20,2
$TSI_{CD}$	CD	6,1	5,9	5,3	5,8	5,8	5,8
$TSI_{MD/CD}$	MD/CD	2,87	3,15	3,62	3,08	3,47	3,47
$TSI_{area}$ , кН·м/Г		33,2	33,6	32,2	32,8	34,6	34,7



Также при увеличении скорости наблюдается тенденция к росту неоднородности структуры, оцениваемой по индексу формования, при этом анизотропия самих флокулов незначительна.

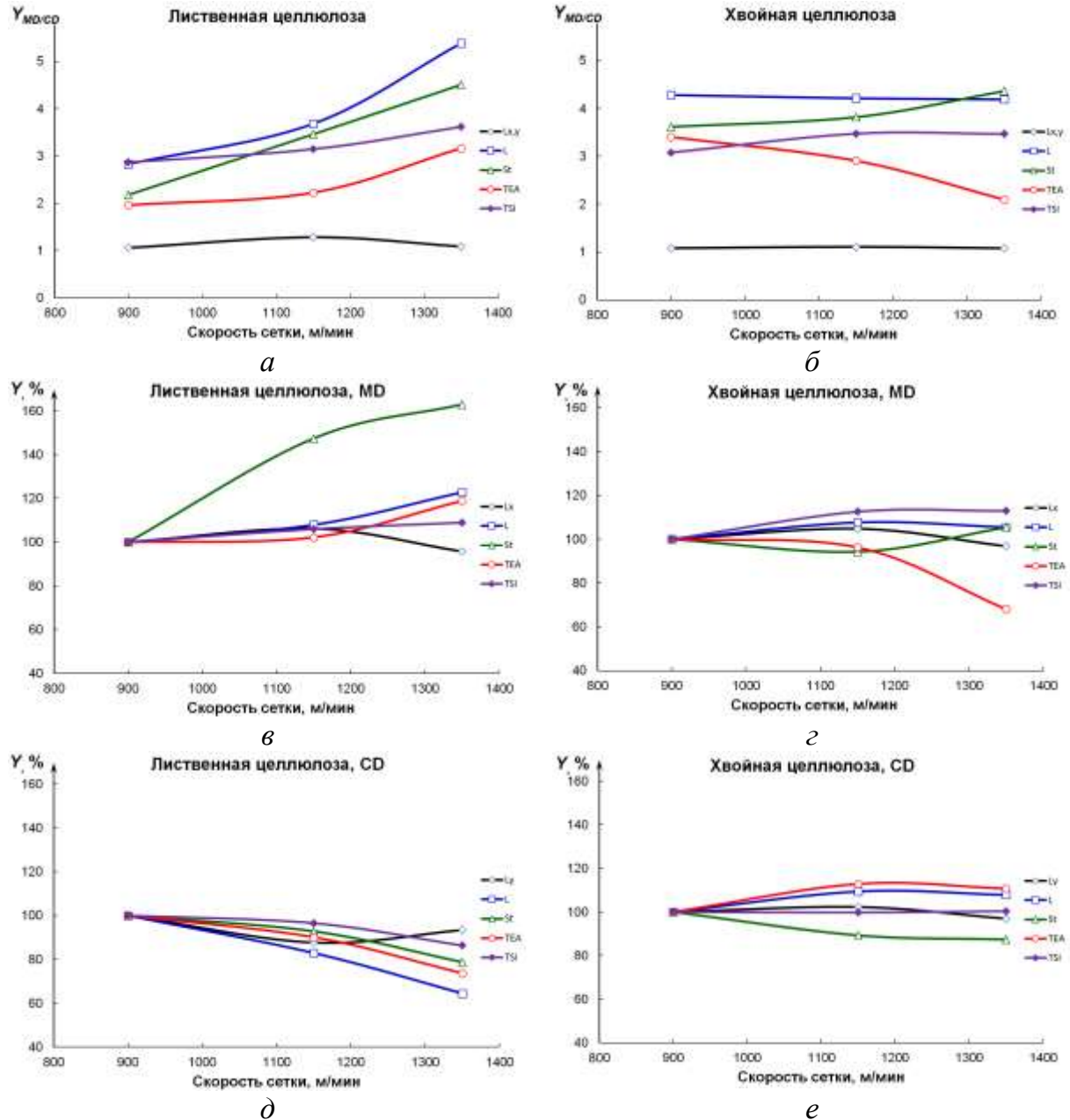


Рис. 3. Влияние скорости формирующей сетки на анизотропию лабораторных образцов бумаги из сульфатной беленой целлюлозы:

*а, в, д* – лиственной; *б, г, е* – хвойной

Закономерности, наблюдаемые для характеристик, напрямую зависящих от анизотропии, проиллюстрированы на рис.3. Увеличение скорости движения сетки при постоянном напоре подаваемой массы и постоянном



диаметре форсунки в большей степени отражается на анизотропии бумаги из лиственной целлюлозы, чем из хвойной (рис.3, а, б). При этом анизотропия прочности (по разрывной длине) существенно выше, чем по жесткости  $TSI$ , определяемой ультразвуковым методом.

Увеличение скорости движения сетки закономерно приводит к увеличению жесткости и прочности бумаги в машинном направлении (MD), на 10-20 % для лиственной целлюлозы (за исключение жесткости при растяжении  $S_t$ ), рис.3, в, и на 5-10 % для хвойной целлюлозы, рис.3, г. Характеристика  $TEA$ , энергия, требующаяся для разрушения, является комплексной, зависящей как от прочности, так и от растяжимости, имеет особый характер изменения.

Выводы по проведенным исследованиям.

1) Использование динамического листоотливного аппарата позволяет получить лабораторные отливки с различной степенью анизотропии и приблизить свойства лабораторных образцов к бумаге промышленного изготовления.

2) Изменение скорости движения сетки с 900 до 1350 м/мин в большей степени влияет на анизотропию отливок из коротковолокнистой лиственной целлюлозы, чем из длиноволокнистой хвойной.

3) Анизотропия прочности (по разрывной длине) составляет 2,8...5,4 существенно выше, чем по жесткости  $TSI$ , определяемой ультразвуковым методом (2,8..3,6).

4) При варьировании скорости формования происходит изменение пористости структуры бумаги.

#### Список литературы

1. Дьякова Е.В., Гурьев А.В., Казаков Я.В., Демидов М.Л. Перспективы развития прикладных исследований в ЦБП на базе Федерального университета / Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №2. С.37-41.

2. Казаков Я.В., Комаров В.И. Математическая обработка кривых зависимости "напряжение-деформация", полученных при испытании целлюлозно-бумажных материалов на растяжение / Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн., 1995. №1. С.109-114.

3. Казаков Я.В., Концевая В.И. Влияние условий формования на структуру лабораторных анизотропных образцов целлюлозно-бумажных материалов / В сб. «Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрокартонной продукции. Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП»: Материалы и доклады 14-й Междун. науч-техн. конфер. 23-24 мая 2013 г. Караваево. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2013. с.144-149.



## **ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА НА ЭЛЕКТРО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУМАЖНОЙ МАССЫ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-5Б**

**И.М. Невзорова, Ю.В. Севастьянова, О.С. Кораблева**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*

*Статья посвящена изучению влияния продолжительности процесса размола на основные электро-кинетические характеристики массы, а также, физико-механические показатели сортов макулатуры марки МС 5Б. Отмечено, что для 3 сорта макулатуры МС-5Б происходит увеличение катионной потребности и  $\zeta$ -потенциала при размоле до 34 °ШР. С точки зрения прочностных показателей наилучшими являются 3 и 1/2 сорта макулатуры*

## **THE ANALYSIS OF INFLUENCE OF REFINING PROCESS DURATION ON ELECTRO-KINETIC PROPERTIES OF PAPER STOCK OF DIFFERENT TYPES OF WASTEPAPER MS-5B TYPE**

**I.M. Nevzorova, Y.V. Sevastyanova, O.S. Korableva**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*This article is about the analysis of influence of refining process duration on major electro-kinetic properties of paper stock and on physic-mechanical quality properties of different types of wastepaper MS-5B type. It is noticed, that there is an increase of cationic demand and  $\zeta$ -potential when the freeness value is up to 34 for the 3d type of wastepaper. From the point of view of paper strength properties, the best is 3 and 1/2 types of wastepaper.*

Для предприятий, основным профилем которых является производство картона и бумаги на основе макулатуры, остро стоит проблема качества вторичного сырья поступающего на переработку, от него напрямую зависит как качество вырабатываемой картонно-бумажной продукции, так и экономические показатели работы предприятия в целом.

Повышение требований к бумаге и картону на основе вторичного волокна со стороны предприятий-переработчиков (изготовителей гофротары, типографий и т.д.), наряду с постоянным снижением качества самой макулатуры, остро ставит вопрос о всестороннем исследовании свойств макулатурного сырья [1]. Увеличение количества циклов переработки волокон приводит к снижению их средней длины и значительному ороговению поверхности, также поскольку, макулатура является вторичным сырьем, в массе, полученной из нее, присутствует большое количество анионных загрязнений, которые снижают эффективность используемых катионных хи-





мических добавок, тем самым снижая уровень физико-механических показателей готовой продукции [2].

Одним из возможных резервов для увеличения уровня физико-механических показателей бумаги и картона, как из первичного, так и вторичного сырья, является процесс размола. Способность к размолу является одним из важнейших фундаментальных свойств волокон. Целью проведенных исследований является изучение влияния продолжительности процесса размола на основные электро-кинетические характеристики массы, а также, физико-механические показатели сортов макулатуры марки МС 5Б.

В условиях ООО «Сухонский ЦБК» по принятой на данном предприятии методике были отобраны образцы всех сортов – 1, 2, 3, смешанного (1/2) макулатуры исследуемой марки. После роспуска в гидроразбивателе, они подвергались размолу в ЦРА, в процессе размола в образцах массы определялись степень помола ( $^{\circ}$ ШР), дзета-потенциал (мВ), катионная потребность (мг CS/л) на приборах линейки Mutek, при этом продолжительность размола варьировалась от 1,5 мин до 60 мин. В ходе эксперимента установлено, что при увеличении продолжительности размола, а, следовательно, степени помола массы более эффективно происходит размол макулатуры 1 и 2 сорта, в отличие от 3 и смешанного сорта (1/2) (рисунок 1).

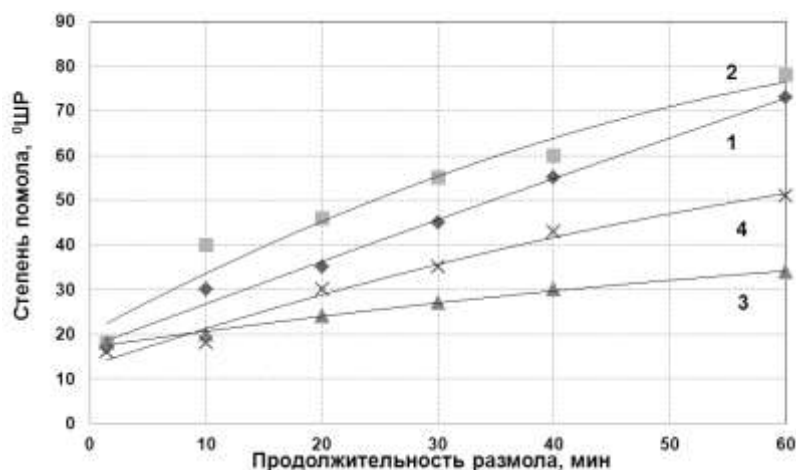


Рис. 1. Влияние продолжительности размола на степень помола массы для макулатуры 1, 2, 3, 1/2 сорта: 1 – 1 сорт макулатуры; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 1/2

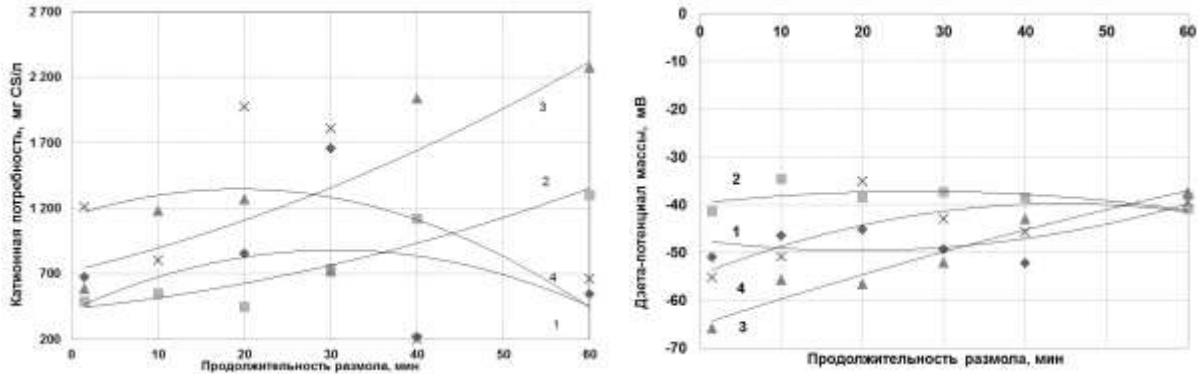


Рис. 2. Влияние продолжительности размола на основные электро-кинетические характеристики массы из макулатуры марки МС 5 Б: 1 – 1 сорт макулатуры; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 1/2

При исследовании влияния процесса размола на основные электрокинетические характеристики массы (рис. 3) установлено резкое увеличение  $\zeta$ -потенциала и катионной потребности преимущественно для макулатуры 3 сорта при повышении степени помола массы от 18 до 34 °ШР. Для массы из макулатуры 1 сорта выявлено, что изменение степени помола практически не влияет на  $\zeta$ -потенциал волокон, а для массы из второго сорта макулатуры повышение  $\zeta$ -потенциала происходит только при увеличении степени помола более 40 °ШР. В массе, полученной из макулатуры смеси 1/2 сортов увеличение электрокинетических характеристик происходит до достижения определенного значения степени помола массы – 40 ШР, затем наблюдается спад этих электрокинетических характеристик.

Необходимо отметить, что увеличение степени помола приводит к росту количества анионных загрязнений для макулатуры 2 и 3 сорта – кривые на рис.3, для 1 сорта и смешенного сорта (1/2) установлено возрастание катионной потребности массы при степени помола массы 45 °ШР и 30 °ШР соответственно, дальнейшая механическая обработка массы приводит к уменьшению анионных загрязнений, возможно за счет их оседания на увеличенной в процессе размола поверхности волокна.

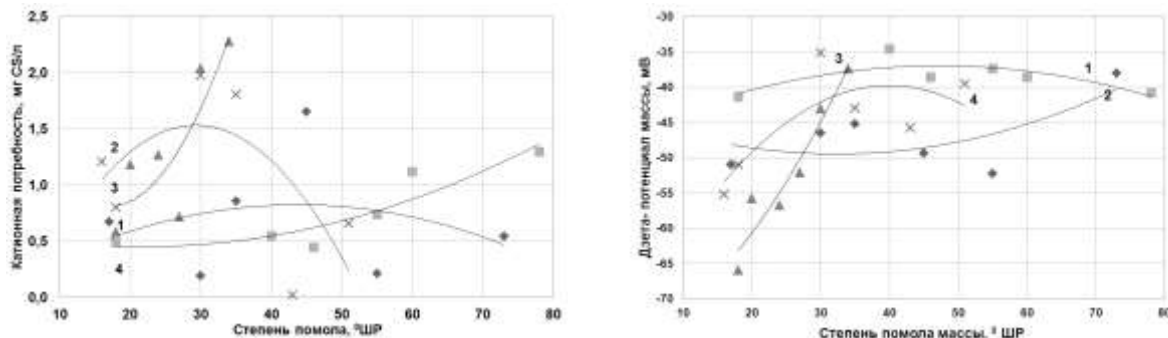


Рис. 3. Влияние степени помола на основные электро-кинетические характеристики массы из макулатуры марки МС 5 Б: 1 – 1 сорт макулатуры; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 1/2

На втором этапе эксперимента были проведены исследования влияния условий процесса размола на показатели механической прочности лабораторных образцов массой  $125 \text{ г/м}^2$ , полученных из различных сортов макулатуры марки МС-5Б. Результаты проиллюстрированы на рис. 4.

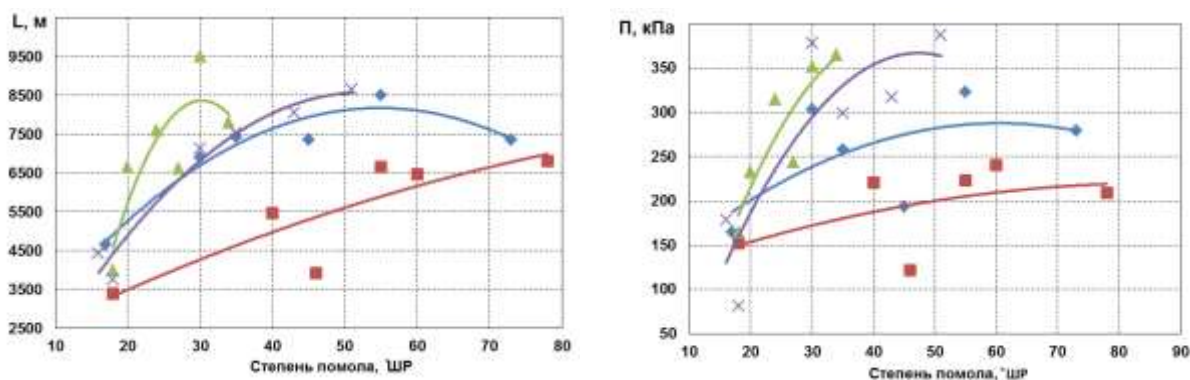
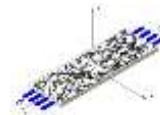


Рис. 4. Влияние степени помола массы на основные показатели механической прочности лабораторных отливок из макулатуры 1, 2, 3, 1/2 сорта :  $\blacklozenge$  – 1 сорт макулатуры;  $\blacksquare$  – 2;  $\blacktriangle$  – 3;  $\times$  – 1/2

В ходе эксперимента установлено, что процесс размола представленных образцов макулатурного сырья положительно влияет на основные показатели прочности – разрывную длину  $L$ , и сопротивление продавливанию  $\Pi$ , рис.4. Показатель SCT увеличивается для 1, 2 и 3 сорта во всем диапазоне роста степени помола массы, в то время как для смешанного (1/2) сорта этот показатель имеет тенденцию к увеличению только до степени помола  $40^\circ \text{ШР}$ .

На следующем этапе эксперимента провели исследование влияния основных электро-кинетических характеристик массы на основные показатели прочности лабораторных образцов.



Зависимости, представленные на рис. 5 показывают, что минимальные значения разрывной длины ( $L$ ) для макулатуры 1 и 1/2 сортов наблюдаются при значении катионной потребности 1000 и 1200 мг CS/л. Максимальное значение разрывной длины для макулатуры 2 и 3 сортов наблюдается при значении катионной потребности 1000 и 2000 мг CS/л. Для сортов 1/2, 2, и 3 максимальное значение разрывной длины достигается при значении дзета-потенциала  $-40$ ,  $-38$ ,  $-44$  мВ соответственно.

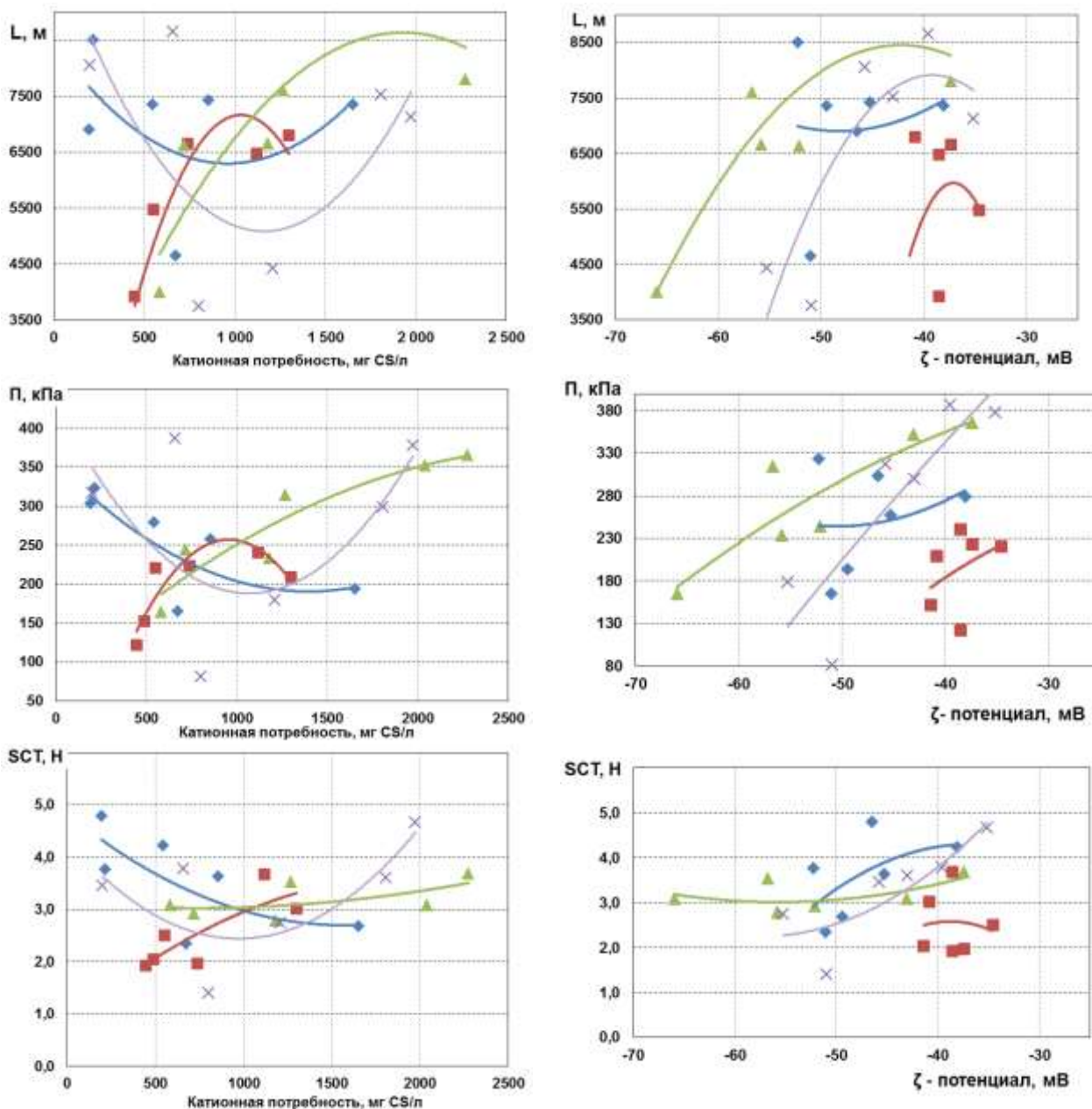


Рис. 5. Влияние электро-кинетических характеристик массы на основные характеристики прочности лабораторных отливок из макулатуры МС-5Б 1, 2, 3, 1/2 сорта:

◆ – 1 сорт макулатуры; ■ – 2; ▲ – 3; × – 1/2



Минимальное значение абсолютного сопротивления продавливанию ( $\Pi$ ) наблюдается при катионной потребности 1400 и 1000 мг CS/л для 1 и 1/2 сортов соответственно. Для 3 сорта макулатуры наблюдается постоянная тенденция к увеличению этого показателя. Что касается, дзета-потенциала, следует заметить, что для всех сортов макулатуры происходит увеличение сопротивления продавливанию при увеличении дзета-потенциала массы.

#### Выводы по экспериментальной части работы

1) В ходе эксперимента установлено, что наибольший вклад в изменение катионной потребности массы вносит 3 сорт макулатуры марки МС 5Б, данный показатель возрастает при изменении степени помола от 18 до 34 °ШР – практически на 150 %. Повышение данной электрокинетической характеристики за счет макулатуры 1, 2 сорта – незначительно, основной рост катионной потребности происходит при повышении степени помола массы 50 °ШР. Смесь сортов макулатуры (1/2) вносит максимальный вклад в рост катионной потребности массы при повышении степени помола до 30 ШР, дальнейшая механическая обработка макулатурного сырья этой категории приводит к снижению данного показателя.

2) При исследовании зависимости  $\zeta$ -потенциала от степени помола массы установлено, что при увеличении степени помола массы от 18 до 34 ШР происходит резкое увеличение  $\zeta$ -потенциала и катионной потребности преимущественно для макулатуры 3 сорта.

При изучении процесса размола массы, полученной из 1 сорта макулатуры, установлено, что изменение степени помола практически не влияет на  $\zeta$ -потенциал. Для массы из второго сорта макулатуры установлено повышение  $\zeta$ -потенциала только при повышении степени помола более 40 °ШР. В массе, полученной из макулатуры смеси 1/2 сортов увеличение электрокинетических характеристик происходит до достижения определенного значения степени помола массы – 40 °ШР, затем наблюдается спад этой электрокинетической характеристики.

3) Исследование влияния условий процесса размола на основные показатели механической прочности образцов, полученных из макулатуры марки МС 5Б, показало, что наилучший потенциал показателей прочности имеют 3 и смешанный сорта макулатуры, при этом максимальные показатели прочности ( $L$ ,  $\Pi$ ) предельны при степени помола массы – от 30 до



40 °ШР. Наихудшими показателями прочности обладает второй сорт макулатурного сырья.

4) Изучение взаимосвязи электро-кинетических характеристик массы с характеристиками прочности лабораторных образцов макулатурной массы при различной степени помола, показало, что минимальное значение разрывной длины ( $L$ ) для макулатуры 1 и 1/2 сортов наблюдаются при значении катионной потребности 1000 и 1200 мг CS/л. Максимальное значение разрывной длины для макулатуры 2 и 3 сортов наблюдается при значении катионной потребности 1000 и 2000 мг CS/л. Для сортов 1/2, 2, и 3 максимальное значение разрывной длины достигается при значении дзета-потенциала  $-40$ ,  $-38$ ,  $-44$  мВ соответственно.

Минимальное значение абсолютного сопротивления продавливанию ( $\Pi$ ) наблюдается при катионной потребности 1400 и 1000 мг CS/л для 1 и 1/2 сортов соответственно. Для 3 сорта макулатуры наблюдается постоянная тенденция к увеличению этого показателя. Что касается, дзета-потенциала, следует заметить, что для всех, испытанных сортов макулатуры происходит увеличение этого показателя.

Показатель  $SCT$  увеличивается с увеличением катионной потребности для 2 и 3 сортов макулатуры, с увеличением дзета-потенциала для 1, 1/2 и 3 сортов.

#### Список литературы

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. Гос. Техн. Ун-та, 2007. 1118 с.
2. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 117-184.



## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВОЛОКОН ПРИ ФОРМОВАНИИ БУМАЖНОГО ПОЛОТНА

**И.В. Лебедев, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе приведено описание одного из методов моделирования поведения волокна сульфатной целлюлозы в суспензии при формовании полотна бумаги на двухсекционной БДМ с использованием численного моделирования. Волокна представляются как цепочки сегментов волокна из отрезков цилиндрического сечения, на которые действуют внешние гидродинамические силы. Представлены расчетные уравнения и параметры модели, используемой для моделирования формования волокнистой структуры бумажного полотна.*

## NUMERIC SIMULATION OF FIBERS BEHAVIOUR DURING PAPER WEB FORMING

**I. Lebedev, Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The paper describes a method of modeling the behavior of kraft fiber in pulp suspension when forming the paper web in twin wire paper machine using numerical simulation. Fibers are represented as segments of the chain of fibers segments cylindrical section, which are affected by external hydrodynamic forces. The calculated model parameters and equations used to simulate mold fibrillation paper web are presented.*

Для изготовления бумаги с заданным комплексом физико-механических характеристик, необходимы оптимальные параметры производства, например, композиция по волокну, способ и глубина обработки волокон, вид и технология применения наполнителя и вспомогательных химических веществ. Поиск оптимальных значений этих параметров может происходить различными путями. Традиционный путь – экспериментальный, когда над исходным материалом проводят большое количество опытов и по итогу выбирают наилучшие параметры обработки материала для получения требуемых свойств. Тем не менее, из-за сложности процесса изготовления бумаги, результаты испытаний могут оказаться противоречивыми и не обязательно повторяются даже при тех же условиях процесса. Альтернативой этому методу служит новый и перспективный метод численного моделирования бумажной структуры, который позволяет создать 3-мерную модель материала, которая будет обладать теми же свойствами, что и реальный материал. Работая с созданной моделью, можно просле-



дить влияние различных параметров и свойств, не выполняя экспериментальной работы [1]. Построение компьютерной модели дает наглядное представление (изображение) зависимости механических и транспортных свойств моделируемых образцов от изменяемых факторов.

При формовании бумаги важнейшее значение имеют свойства отдельных волокон, диспергированных в разбавленной бумажной массе, и их поведение при формовании волокнистой структуры на сетке в динамических условиях, поэтому основной задачей при моделировании формования листа бумаги является адекватное моделирование суспензии волокон. Для моделирования суспензии волокон, требуется знания физики течения суспензии волокон при напуске бумажной массы на сетку.

Структурные элементы волокнистой суспензии имеют микроскопические размеры, а именно: длина волокна  $L$ , диаметр волокна  $D$  и расстояние между волокнами  $(nL)^{-1/2}$ , ( $n$  – количество волокон на единицу объема). Необходимым условием для описания физики системы с усредненными уравнениями поля является то, что наименьший характерный масштаб длины  $h$  макроскопического движения гораздо больше, чем характерные масштабы длины микроскопических явлений:

$$L \ll h; D \ll h; (nL)^{-1/2} \ll h \quad (1)$$

В формующей части бумагоделательной машины, длина волокна и толщина струи имеют один порядок, что делает соотношение (1) ложным. Следовательно, для того, чтобы смоделировать формирование, необходимо принимать во внимание конечную геометрию волокон и гидродинамический режим в напорном ящике. В результате гидродинамического анализа установлено, что бумажное полотно формируется режиме, когда взвешенная среда ведет себя как Ньютоновская жидкость. Волоконно-жидкостные взаимодействия, как правило, проходят в не ползучем режиме потока. Волокна различной формы взаимодействуют с краями, друг с другом, а также с текучей средой. В связи с этими взаимодействиями, волокна могут изгибаться, а, следовательно, должны обладать конечной жесткостью.

Поток суспензии пребывает в турбулентном состоянии, это означает, что модель потока должна быть трехмерной. Принято, что жидкость является несжимаемой с плотностью  $\rho$  и вязкостью  $\eta$  постоянной во времени и пространстве. В этих условиях движение жидкости регулируется трехмерными несжимаемыми уравнениями Навье-Стокса (системы дифференциальных уравнений в частных производных, описывающими движение вязкой ньютоновской жидкости).





$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \Delta \xi - \nabla \times (\xi \times v) + \frac{1}{\rho} \nabla \times F^b \quad (2)$$

$$\xi = (\nabla \times v) \quad (3)$$

$$v = (\nabla \times \Psi) \quad (4)$$

$$\Delta \Psi = -\xi \quad (5)$$

$$v(x,0) = v_0(x) \quad (6)$$

где  $\xi$  – завихренность,  $v$  – скорость,  $v_0$  – начальная скорость,  $\nabla$  – оператор Набла,  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $t$  – время,  $\Psi$  – векторный потенциал,  $F^b$  – массовая сила.

В этом контексте, термин массовой силы включает в себя непотенциальные силы. Главной трудностью в решении этих уравнений являются граничные условия. Данные уравнения решаются с помощью разностной схемы второго порядка. А уравнение Пуассона (5) решается для каждой итерации с помощью метода релаксации, применяемого для систем линейных алгебраических уравнений.

Модель волокна должна принимать во внимание гибкость волокна, силы трения, нормальную силу, взаимодействия волокон и двусторонние гидродинамические взаимодействия между волокнами и жидкостью. Также модель должна включать в себя динамические силы сопротивления, так как взаимодействия жидкости и волокон не обязательно находятся в ламинарном режиме потока.

В работе Шмида [1], была предложена модель волокна, которая принимает во внимание гибкость волокна, механические взаимодействия между волокнами и действия жидкости на волокна для заданного потока жидкости. Однако она не считает инерции частиц, гидродинамических взаимодействий между волокнами, двусторонней связи между фазами или природу волоконно-жидкостных взаимодействий. Поэтому данная модель была расширена [3] и включает в себя дополнительные требуемые особенности. Взвешенные волокна моделируются как цепочки сегментов волокна, разделенные на отрезки  $i \in [1, N]$  цилиндрического сечения (см. рис. 1).

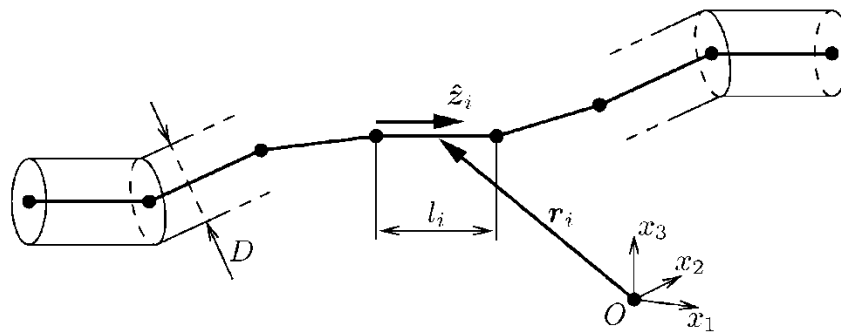


Рис. 1. Представление волокна в виде цепочки сегментов

Пусть  $r_i$  обозначает позицию вектора центра тяжести сегмента  $i$ . Длина сегмента обозначается как  $l_i$  а единичный вектор, указывающий направление длины каждого сегмента –  $\tilde{z}_i$ . Чтобы смоделировать гибкость волокна и волокна различных форм равновесия, каждому сегменту присваивается своя система координат. Для каждого сегмента  $i$ , за исключением последнего, существует аффинное преобразование его системы координат на систему координат сегмента  $i+1$ . Набор таких преобразований однозначно позволяет определить форму волокна в равновесном состоянии. Это дает возможность обнаружения отклонений от равновесной формы и расчета изгибающего момента и момента кручения, которые возникают с целью восстановления равновесия формы.

Движение сегментов управляется вторым законом Ньютона. Для одного сегмента при поступательном движении второй закон Ньютона выражается уравнением:

$$m_i \ddot{r}_i = F_i^h + F_i^w + \sum_j f_{ij} + X_{i+1} - X_i \quad (7)$$

где  $m_i$  – масса сегмента,  $F_i^h$  – гидродинамическая сила на сегменте,  $F_i^w$  – это силы тела, такие как вес;  $\sum_j f_{ij}$  – сумма граничных и частичных сил взаимодействия;  $X_i$  – это сила, оказываемая сегментом  $i$  на сегмент  $i-1$ , которая вводит ограничение подсоединения.

Для одного сегмента при вращательном движении второй закон Ньютона выражается уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial t} (I_i \cdot \omega_i) = T_i^h + \sum_j t_{ij} + Y_{i+1} - Y_i + \frac{l_i}{2} \tilde{z}_i \times X_{i+1} + (-\frac{l_i}{2} \tilde{z}_i) \times (-X_i) \quad (8)$$

где  $I_i$  – тензор инерции сегмента  $i$ , зависящий от времени;  $\omega_i$  – угловая скорость;  $T_i^h$  – гидродинамический крутящий момент,  $\sum_j t_{ij}$  – сумма моментов,



вызванных частичными и граничными взаимодействиями,  $Y_i$  – изгибающий момент и крутящий момент, оказываемый сегментом  $i$  на сегмент  $i-1$ .

Для закрытия системы уравнений, вводится уравнение, которое обусловлено ограничением подсоединения:

$$\dot{r}_i - \dot{r}_{i+1} + \frac{l_i}{2} \omega_i \times \tilde{z}_i + \frac{l_{i+1}}{2} \omega_{i+1} \times \tilde{z}_{i+1} = 0 \quad (9)$$

Таким образом, решая систему из трех последних уравнений можно найти в любой момент скорость и угловую скорость сегмента, если известны  $F_i^h, f_{ij}, X_i, T_i^h, t_{ij}$  и  $Y_i$ .

Сила взаимодействия  $f_{ij}$  включает в себя нормальную силу, силу трения и силу скольжения. Под последней подразумеваются гидродинамические силы, действующие между волокнами на подсеточных масштабах. Как полагают Ямамото, Мацуока [2] и Шмид [1], нормальная сила воспринимается как сила отталкивания, которая растет экспоненциально в зависимости от перекрытия поверхности волокна, и предназначена, чтобы предотвратить прохождение волокон через друг друга. Сила трения аппроксимируется от нормальной силы и относительной скорости между сегментами.

Гидродинамическая сила сопротивления  $F_i^h$  и крутящий момент  $T_i^h$  на сегменте  $i$  в зависимости от скорости потока  $v$  могут быть выражены как

$$F_i^h = A_i^h \cdot (v(r_i) - \dot{r}_i) \quad (10)$$

$$T_i^h = C_i^h \cdot (\Omega(r_i) - \omega_i) + H_i^h : \dot{Y}(r_i) \quad (11)$$

где  $A_i^h, C_i^h, H_i^h$  – гидродинамические тензоры сопротивления;  $\Omega = \frac{1}{2} \nabla \times v$  – угловая скорость жидкости,  $\dot{Y} = \frac{1}{2} (\nabla v + (\nabla v)^T)$  – скорость тензора деформации.

Уравнения (10) и (11) учитывают возмущения жидкости, создаваемые сегментом, и, следовательно, особенности течения в масштабах меньших или сравнимых с длиной волокна сегмента. Поэтому размер ячейки  $\Delta X$  пространственной дискретизации потока был принят равным длине сегмента волокна (см. рис. 2).

В силу закона сохранения импульса, импульс  $F_i^h \Delta t$  и момент импульса  $T_i^h \Delta t$ , переданные сегменту  $i$  посредством жидкости, должны быть ком-



пенсированы за счет импульса  $-F_i^h \Delta t$  и момента импульса  $-T_i^h \Delta t$ , действующих на жидкость. Так как пространственная дискретизация не решает деталей поверхности волокна, то достаточно представить гидродинамические взаимодействия с сеткой, состоящей из точек силы. Эти точки силы отображаются на дискретном представлении массовой силы  $F_p$ , будучи частицами давления, оказываемого на жидкость. Импульс можно сохранить, просто добавив  $F_p$  к массовой силе  $F_b$  уравнения (2).

В идеале, все взаимодействующие волокна должны быть собраны в общий набор уравнений для достижения как можно меньших численных ошибок, которые возможны [3].

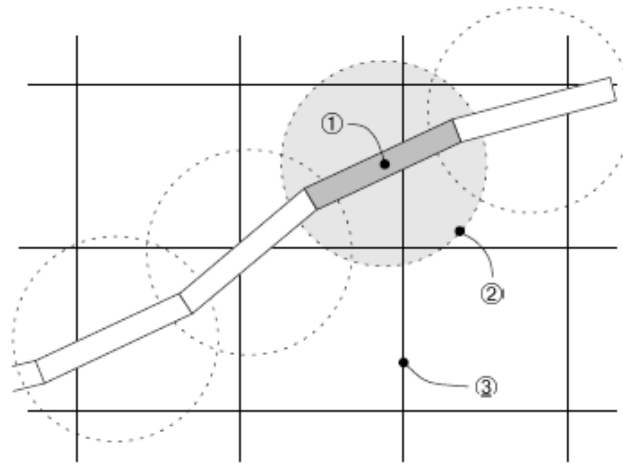


Рис. 2. Взаимодействие волокна и жидкости: 1 – сегмент волокна, 2 – поле жидкости, соприкасающегося с волокном, 3 – ячейка дискретизации

Учитывая все вышесказанное, авторы [3] составили алгоритм расчета динамики волокна. Предполагается, что значение начальной скорости  $v_0$  и начальная конфигурация волокон известны. Тогда алгоритм будет заключаться в следующем:

1. Задать область  $F_p$ , представляющую массовую силу частиц, действующую на жидкость, равной нулю;
2. Найти и сохранить все взаимодействия сегментов волокна;
3. Для каждого волокна:
  - 3.1. Решить уравнения движения для  $i_i$  и  $\omega_i$ ,  $i \in [1, N]$ ;
  - 3.2. Переместить сегменты волокон на один шаг приращения;
  - 3.3. Рассчитать гидродинамические силы и наложить их на область  $F_p$  с обратным знаком;
4. Выполнить следующий шаг в расчетах потока, с включенным  $F_p$  в массовую силу  $F_b$ ;



## 5. Вернуться к шагу 1.

Используя данный алгоритм, его разработчиками было проведено численное моделирование формирования структуры бумаги на сеточном столе БДМ при формовании между двумя сетками [4]. Полученные изображения представлены на рис.3, которые отражают состояние бумажного полотна после выпуска из напорного ящика, после формующего вала и перед гауч-валом.

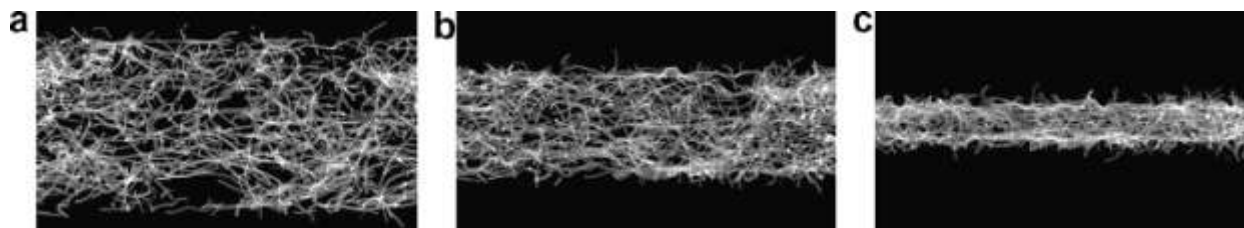


Рис.3. Кадры, формирования волокнистой структуры, полученные методом численного моделирования

Таким образом, приведенные примеры анализа волокнистых структур с применением численных методов и 3D моделирования показали популярность и перспективность применения данного подхода к анализу свойств целлюлозно-бумажных материалов. К числу основных преимуществ относится возможность варьирования параметров структуры, не выполняя физических экспериментов. Кроме того, визуализация модели позволяет наглядно оценить структурные изменения в материале.

## Список литературы

1. Schmid, C. F., Switzer L. H., Klingenberg D. J., Simulations of fibre flocculation: Effects of fiber properties and interfibre friction. *J. Rheol.*, 44:781–809, 2000.
2. Yamamoto S., Matsuoka, T., Dynamic simulation of fibre suspensions in shear flow. *J. Chem. Phys.*, 102:2254–2260, 1995.
3. Stefan B. Lindstrom, Modeling and simulation of paper structure development, Thesis for the degree of Doctor of Technology, Sundsvall. 2008
4. S.B. Lindström, T. Uesaka, Particle-level simulation of forming of the fiber network in papermaking, *Int. J. Eng. Sci.* (2008), doi:10.1016/j.ijengsci.2008.03.008.



## ВЛИЯНИЕ УВЛАЖНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГОФРОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Л.А. Дунаева, Е.В. Дьякова, Т.А. Гатилина**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Архангельск, Россия*

*Представлены экспериментальные данные о динамике изменения относительной влажности структуры картона-лайнера и флютинга из первичных и вторичных волокон и влиянии процесса увлажнения на их физико-механические характеристики.*

## INFLUENCE OF MOISTURE IN THE STRUCTURE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CONTAINER BOARD

**L.A. Dunaeva, E.V. Dyakova, T.A. Gatilina**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*Experimental data concerning the evolution of the relative humidity of the structure of cardboard-liner and fluting of primary and secondary fibers and influence the process of moisture on their physical and mechanical properties are presented.*

Известно, что целлюлозно-бумажные волокнистые материалы различного назначения в той или иной степени контактируют с жидкостями. Можно выделить два основных варианта подобных контактов. Во-первых, контакты, вызванные технологической необходимостью, продолжительность которых обычно строго определена и, тем самым, происходит заданный прирост влажности материала. Примерами подобных процессов являются нанесение флексографической печати, склейка слоев гофрокартона и сплошного склеенного картона, производство гильз и др. По завершении подобных процессов материалы или изделия из них подвергаются удалению избыточной жидкости путем дополнительного высушивания. Во-вторых, увлажнение поверхности и структуры целлюлозно-бумажных материалов и изделий из них, которое вызывается непредвиденными контактами при использовании готовой продукции. Например, упаковка и последующее хранение в бумажно-картонной таре продукции, имеющей естественное высокое содержание воды, которая может переходить в структуру тары (овощи, фрукты, замороженная и охлажденная продукция). Кроме того, в отдельных случаях увлажнение бумаги и картона происходит вследствие контакта с водой в виде дождя, снега, инея, а также поверхностной конденсации воды.



Дальнейшие эксперименты и обсуждения в работе посвящены вопросам взаимодействия поверхности и структуры при контакте с водой одного, но наиболее важного и массоемкого вида продукции – тарного картона.

Основные разновидности тарного картона – картон-лайнер и флютинг – отличаются видом сырья для их производства, т.е. изготавливаются либо из первичных свежих полуфабрикатов, либо из вторичного сырья – макулатуры. Также следует отметить, что в состав всех указанных видов тарного картона входят как хвойные, так и лиственные волокна, а также различные химические добавки (упрочняющие, проклеивающие и др.).

Очевидно, что вопросы взаимодействия гофро материалов с водой напрямую связаны с проблемой водостойкости тары и сохранения при этом допустимого уровня ее прочности и жесткости.

Принимая во внимание общеизвестное положение о более низком бумагообразующем потенциале вторичного волокна, связанном с его многократной переработкой и ороговением клеточной стенки, характер и последствия взаимодействия макулатурного лайнера и флютинга с водой отличаются от подобных явлений для первичного тарного картона.

Последние 10-15 лет отечественная гофроиндустрия в целом следует общемировому тренду – наращиванию производства и использования тарного картона из вторичного сырья. Использование современных методов подготовки макулатуры, упрочняющих, проклеивающих и процессных химикатов, модернизация парка картоноделательных машин позволили существенно повысить общий уровень физико-механических характеристик макулатурных гофро материалов и приблизить их качество к тарному картону из первичных волокон.

Основными «узкими» местами отечественных видов макулатурного флютинга и лайнера являются, зачастую, недостаточная технологичность их переработки и отмеченная выше проблема водостойкости при использовании в составе гофротары.

Решение вопросов предотвращения и компенсации потери свойств тарного картона вследствие недостаточной водостойкости необходимо начинать с количественной оценки явлений взаимодействия структуры материалов с водой и снижения их прочности.

На первом этапе исследования проводили путем полного погружения образцов картона-лайнера и флютинга из вторичных и первичных волокон в дистиллированную воду при температуре 18 °С. Данные об абсолютных



значениях и приросте влажности образцов позволяют судить о кинетике проникновения воды в структуру материала и оценить время достижения естественного равновесного насыщения картона-лайнера и флютинга водой (рис. 1).

На рис. 1 представлены зависимости изменения влажности образцов флютинга и картона-лайнера, полученные при взаимодействии с водой в течение 30 с при интервале измерения в 1 с. Установлено, что применительно к флютингу динамика насыщения структуры образцов водой практически не зависит от вида волокнистого сырья – первичного или вторичного. Оба вида материала за 30 с достигают относительной влажности 35 %, причем прирост влажности от исходной до 30 % достигается уже за 15 с. Средний прирост влажности за каждую секунду нахождения образцов в воде составил 0,76 % и 0,79 % для макулатурного и первичного флютинга соответственно.

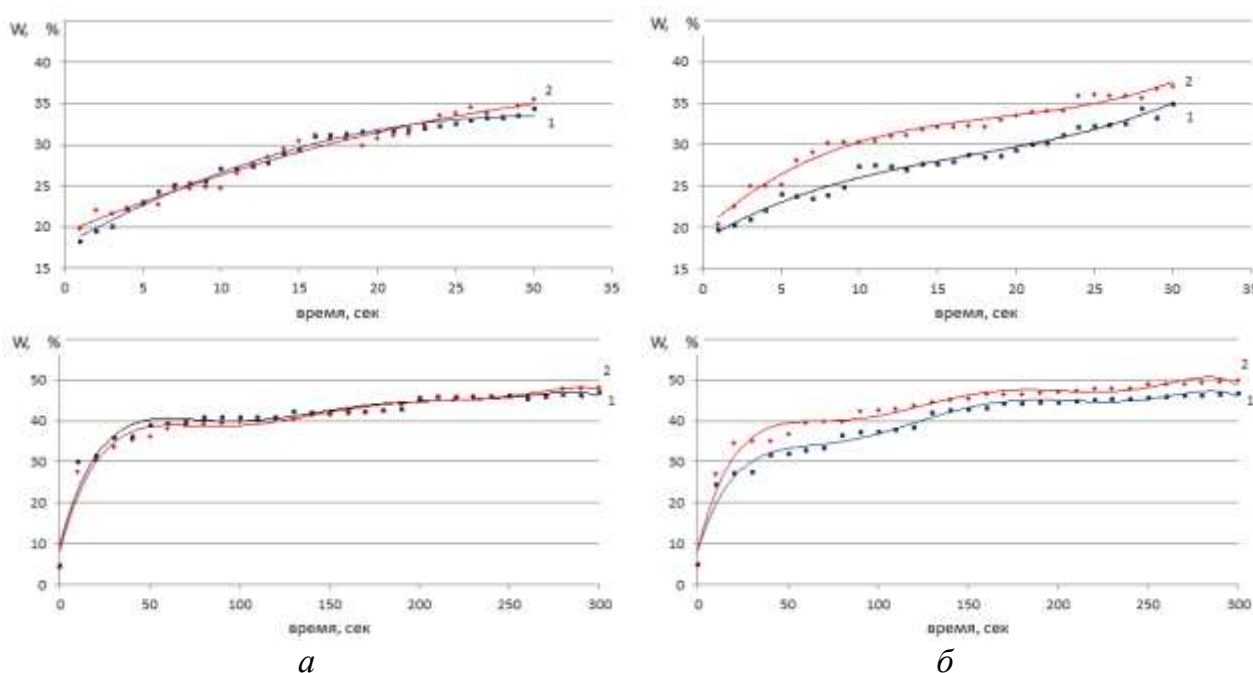


Рис. 1. Изменение влажности образцов флютинга (а) и картона-лайнера (б) при их взаимодействии с водой: 1 – из первичных волокон; 2 – из вторичного сырья

Дальнейшее насыщение структуры образцов водой, не смотря на отмеченный близкий характер изменения кривых, замедляется, но при отличающейся динамике процесса. Прирост влажности флютинга из первичных волокон составил 0,24 % за 1 с, а флютинга из макулатуры – 0,31 %, что свидетельствует о большей гидрофильности вторичных волокон.





Таким образом, результаты предварительного эксперимента с образцами флютинга демонстрируют наличие двух периодов насыщения структуры водой: первый период, характеризующийся, по-видимому, быстрым проникновением влаги в участки материала между волокнами; второй период, когда происходит смачивание и активное проникновение воды в клеточные стенки волокон.

Применительно к образцам картона-лайнера наблюдается иная картина изменения относительной влажности структуры во времени. На протяжении всего процесса намокания большей гидрофильностью отличаются образцы лайнера из вторичных волокон. В течение 30 с их относительная влажность возрастает до 37 %, в то время как для крафт-лайнера она составила 35 %.

Периоды повышения влажности структуры образцов для картона-лайнера выражены в меньшей степени, при этом первый период заканчивается после 10 с взаимодействия, когда влажность образцов достигает 30,4 % и 27,4 % для тест-лайнера и крафт-лайнера соответственно. Существенная разница в динамике насыщения структуры двух видов картона-лайнера водой, очевидно, вызвана различиями в композиции образцов в целом и по основному и покровному слою в отдельности.

Таким образом, в условиях короткой продолжительности намокания образцов было установлено, что основной динамичный прирост влажности гофро материалов происходит в течение первых 10...15 с взаимодействия с водой.

Во второй серии эксперимента продолжительность контакта образцов с водой была увеличена в 10 раз, т.е. до 300 с. При этом шаг варьирования составил 10 с, т.е. участок быстрого насыщения структуры флютинга и лайнера водой не фиксировался, а внимание уделялось развитию процесса увлажнения до предельных для данных условий значений.

Установлено, что при контакте структуры образцов и флютинга и лайнера с водой в течение 300 с они достигают относительной влажности около 50 %. При этом различий в динамике изменения влажности макулатурного и первичного флютинга не наблюдается. Применительно к картоно-лайнерам сохраняется выявленная ранее более значительная гидрофильность структуры из вторичных волокон во всем диапазоне продолжительности контакта с водой.

Отдельно следует отметить диапазон от 30 до 70 с, в котором различия в относительной влажности при прочих равных условиях достигают 8 абсолютных процентов.



Установленные во второй серии опытов предельные значения насыщения структуры гофро материалов водой и составляющие около 50 % сохраняются и после более продолжительного выдерживания (до 1 суток).

Исходя из реальных технологических условий производства картона-лайнера и флютинга, полученные опытным путем значения влажности 50 % несколько ниже (на 8-10 %), чем влажность полотна, поступающего в сушильную часть КДМ. Типичное значение сухости полотна после прессовой части на отечественных КДМ составляет около 40 %. Данное расхождение было учтено и преодолено при увлажнении образцов флютинга и картона-лайнера для их последующих физико-механических испытаний. Образцы с влажностью до 60 % и установленным шагом варьирования (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 %) получали путем их принудительного смачивания с помощью синтетической губки.

Представление данных о динамике изменения физико-механических характеристик в относительной форме позволяет, с одной стороны, прогнозно оценить границы критического падения уровня показателей, а с другой – проанализировать возможные различия в уровне водостойкости структуры в зависимости от исходного сырья. Анализ экспериментальных данных выполняли без учета различий в абсолютных значениях характеристик прочности первичных и вторичных материалов, находящихся в воздушно-сухом состоянии. Для этого за 100 % приняты соответствующие абсолютные значения каждого вида материала (рис. 2).

Динамика изменения физико-механических характеристик при постепенном увлажнении структуры картона-лайнера и флютинга от исходного содержания воды в воздушно-сухом состоянии до относительной влажности 60 % свидетельствует о различном отклике отдельных показателей.

Прочность образцов всех материалов последовательно снижаются с большей или меньшей интенсивностью. Очевидно, что данный процесс обусловлен критическим снижением межволоконных взаимодействий, которое наступает в целом при влажности более 10 %.

Характеристики, связанные с эластичностью структуры образцов, при переходе от воздушно-сухого состояния к 7-10 %-ной влажности достигают максимальных значений. Это является следствием своеобразного «расстекловывания» структуры, т.е. переход в состояние, при котором межволоконные взаимодействия еще не нарушены, и приобретают дополнительную эластичность.

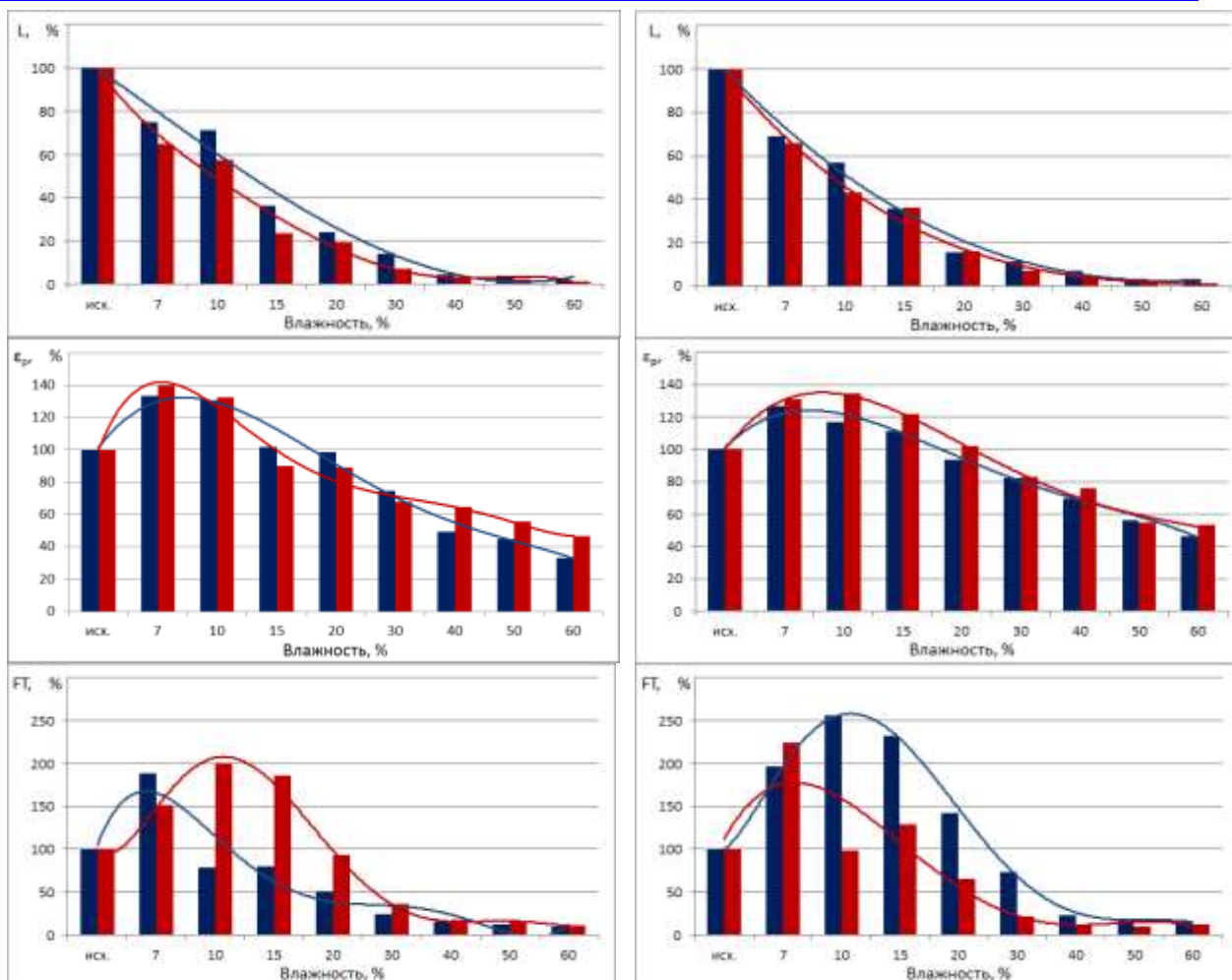


Рис. 2. Влияние влажности образцов на физико-механические характеристики крафт-лайнера ( ■ ) и тест-лайнера ( ■ ) в машинном (а) и поперечном (б) направлении

Анализ степени снижения или прироста характеристик прочности по отношению к исходным значениям первичных и вторичных материалов, принятых за 100 %, показал:

- среди всех характеристик максимальную разницу проявляет трещиностойкость материалов, как в машинном, так и в поперечном направлении;
- различия характеристик прочности, жесткости и эластичности картона-лайнера и флютинга из первичных и вторичных волокон в поперечном направлении приложения нагрузки выражены незначительно;
- для тех же характеристик в машинном направлении приложения нагрузки большей устойчивостью свойств закономерно отличаются картон-лайнер и флютинг из первичных волокон.



## МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИЙ ФЛЮТИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ

**М.Н. Дмитриева, Е.В. Дьякова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Архангельск, Россия*

*Представлены результаты лабораторного моделирования образцов флютинга из смеси первичных и вторичных волокон и продемонстрирована возможность прогнозной оценки свойств смесей с использованием принципа аддитивности.*

## MODELING AND ANALYSIS OF FLUTING COMPOSITES BY USING THE PRINCIPLE OF ADDITIVITY

**M.N. Dmitrieva, E.V. Dyakova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*The results of laboratory simulation models fluting of a mixture of primary and secondary fibers are presented and the possibility of predictive assessment of the properties of mixtures by using the principle of additivity are demonstrated.*

Принимая во внимание неконтролируемую цикличность вторичного сырья и все возрастающих требований к технологичности переработки гофро материалов, очевидна необходимость регулируемого обновления композиций макулатурного флютинга. Наиболее перспективным и экономически обоснованным направлением является составление смесей из первичных листовых и вторичных волокон, наилучшим образом отвечающих задачам переработки флютинга вне зависимости от комплектации используемого оборудования.

Результаты оценки комплекса свойств листовых полуфабрикатов в лабораторных и производственных условиях показали, что наряду с массовыми промышленными технологиями варки полуцеллюлозы (нейтрально-сульфитная, с зеленым щелоком) не утратили перспектив такие экономически и экологически выгодные способы как натронный, натронно-содовый, бисульфитный.

Вместе с тем, при переходе к промышленному использованию указанных полуфабрикатов в составе композиций макулатурных видов лайнера и флютинга, следует проводить пошаговое лабораторное моделирование добавок указанных полуфабрикатов с выявлением обоснованной доли каждого из них. При этом необходимо ориентироваться на оптимизацию



либо отдельных показателей прочности или жесткости, либо всего комплекса физико-механических характеристик.

Ранее были представлены результаты моделирования подобных смесей с использованием двух видов первичных полуфабрикатов – сульфатной хвойной небеленой целлюлозы нормального выхода и нейтрально-сульфитной лиственной полуцеллюлозы [1].

Были установлены параметры разработки первичных и вторичных волокон и их соотношения в композиции, позволяющие гарантированно повышать основные физико-механические показатели картона. В частности, продемонстрировано, что добавка в композицию к макулатуре хвойной небеленой целлюлозы позволяет существенно увеличить прочность картона, но не обеспечивает адекватного прироста характеристик сопротивления сжатию (*SCT*, *CMT*). Напротив, использование в композиции нейтрально-сульфитной лиственной полуцеллюлозы позволяет существенно поднять уровень всего комплекса физико-механических характеристик макулатурного картона.

Таким образом, полученные ранее результаты доказали обоснованность введения в композицию макулатурного флютинга именно коротких жестких лиственных волокон полуцеллюлозы.

Дальнейшие исследования свойств смесей первичных и вторичных волокон проведено с использованием еще одного лиственного полуфабриката – натронно-содовой полуцеллюлозы.

В предварительных экспериментах был установлен оптимальный уровень степени разработки каждого полуфабриката для последующего моделирования композиций флютинга. При этом методика исследования композиций из первичных и вторичных волокон, как и в работе [1], базировалась на использовании оценки соответствия свойств смесей правилу аддитивности.

Значения физико-механических характеристик модельных образцов флютинга в зависимости от доли полуцеллюлозы в смеси представлены в табл. 1, 2. Для анализа соответствия свойств смесей правилу аддитивности, т.е. теоретическим значениям, рассчитанным исходя из уровня характеристик образцов на 100 % состоящих из исследуемых полуфабрикатов с учетом их доли в каждой смеси, значения характеристик использованы в относительном выражении (рис. 1, 2). За 100 % приняты значения соответствующих характеристик, полученных при испытании образцов из вторичных волокон.



Таблица 1. Влияние композиции по волокну на стандартные физико-механические показатели лабораторных образцов флютинга

Количество, %		$t_{обезв.}$ с	П, кПа	СМТ, Н	RCT, Н	CCT, кН/м	SCT, кН/м
Макулатура	Полуцеллюлоза						
100	0	28	333	189	163	1,59	3,29
80	20	37	390	221	201	2,06	3,60
70	30	49	377	227	225	2,08	3,56
60	40	53	405	233	236	2,13	3,65
50	50	58	418	239	217	2,27	3,78
40	60	63	416	241	218	2,10	3,96
30	70	70	420	250	234	2,31	3,75
20	80	70	434	253	227	2,55	4,12
0	100	82	449	270	251	2,59	4,66

Таблица 2. Влияние композиции по волокну на показатели прочности и деформативности лабораторных образцов флютинга

Количество, %		$\delta$ , мкм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	L, м	S <sub>t</sub> , кН/м	E <sub>1</sub> , МПа	A <sub>p</sub> , мДж
Макулатура	Полуцеллюлоза								
100	0	179	0,653	32,5	1,95	5000	540	3010	108
80	20	180	0,662	45,4	1,79	6850	740	4110	135
70	30	177	0,657	46,3	1,79	7050	710	4020	133
60	40	177	0,659	48,2	1,84	7300	730	4140	143
50	50	174	0,670	53,4	1,73	7975	760	4390	145
40	60	172	0,665	52,6	1,95	7905	750	4380	159
30	70	172	0,663	54,1	1,93	8156	765	4440	163
20	80	178	0,654	50,3	1,91	7700	730	4110	154
0	100	166	0,696	59,8	1,86	8600	785	4730	163

Анализ абсолютных значений физико-механических показателей лабораторных образцов флютинга с использованием в композиции натронно-содовой полуцеллюлозы показывает:

- добавка в композицию макулатурного флютинга 20-30 % полуцеллюлозы с оптимальной степенью помола обеспечивает прирост значений всех физико-механических показателей на 10...40 %;

- максимальный прирост значений при добавке 20-30 % полуцеллюлозы обнаружен для разрывной длины и *RCT*, что обусловлено заданным высоким значением степени помола первичного волокна;

- сопротивление продавливанию и *СМТ*<sub>30</sub> в том же диапазоне добавки полуцеллюлозы возрастают в среднем на 20 %;

- минимальный прирост значений отмечен для показателя *SCT* (8-9 %), что, по-видимому, обусловлено снижением собственной прочности волокон полуцеллюлозы в результате значительной внешней фибрилляции при размоле.

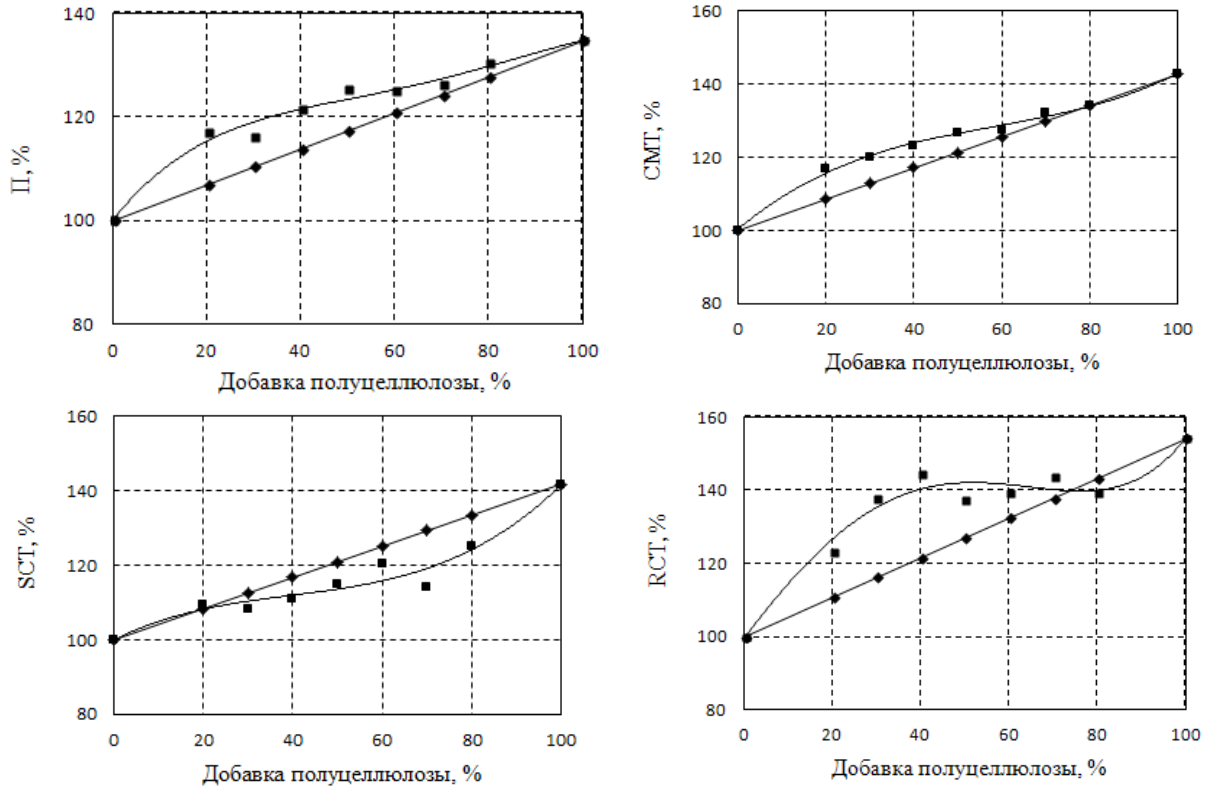


Рис. 1. Влияние композиции по волокну на стандартные физико-механические показатели лабораторных образцов флютинга

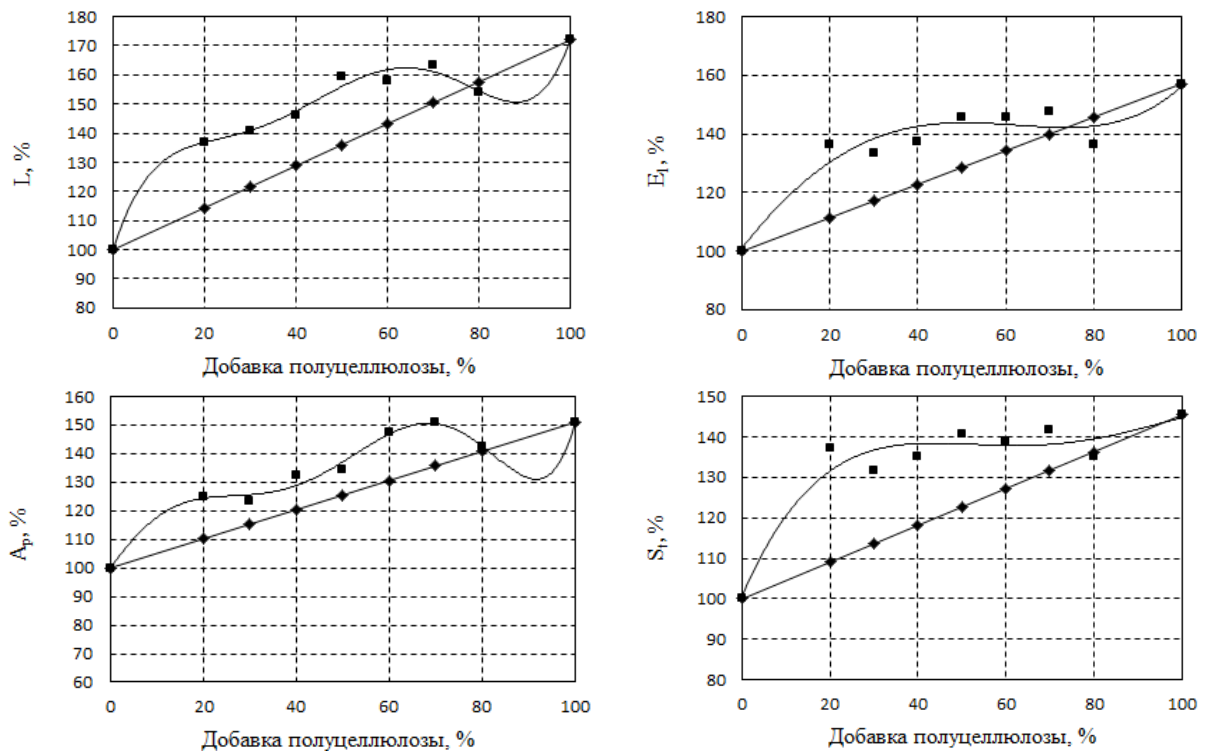


Рис. 2. Влияние композиции по волокну на показатели прочности и деформативности лабораторных образцов флютинга



Отдельно следует выделить существенный прирост вязко-упругих характеристик лабораторных образцов флютинга ( $E_1$  и  $S_t$ ), которые при добавке 20-30 % полуцеллюлозы увеличиваются на 23...37 % и в дальнейшем остаются практически постоянными.

Данные рис. 1, 2 свидетельствуют, что во всем диапазоне изменения композиции лабораторных образцов достигается положительное отклонение экспериментальных данных от прогнозных значений, рассчитанных в соответствии с правилом аддитивности. Исключение составляет динамика изменения  $SCT$ , однако в диапазоне добавки полуцеллюлозы от 0 до 30 % экспериментальные значения этой характеристики практически совпадают с теоретической расчетной линией.

Таким образом, в результате лабораторной оценки дополнительно подтверждена возможность направленного регулирования качества флютинга за счет добавки к макулатурной массе ограниченной доли первичного листовенного полуфабриката – натронно-содовой полуцеллюлозы.

Данный вид полуцеллюлозы отличается способностью сохранять механическую жесткость волокон при высокой степени помола. Об этом свидетельствуют незначительные колебания плотности и толщины лабораторных образцов при увеличении доли полуцеллюлозы в составе композиции. Это обстоятельство позволяет, при необходимости, рассматривать повышение количества подобного первичного листовенного волокна в композиции макулатурного флютинга вплоть до 40-50 %.

Конкурентоспособность натронно-содового способа варки и свойств полуфабриката подтверждается при сопоставлении данных моделирования композиций флютинга с использованием двух видов полуцеллюлозы (рис. 3).

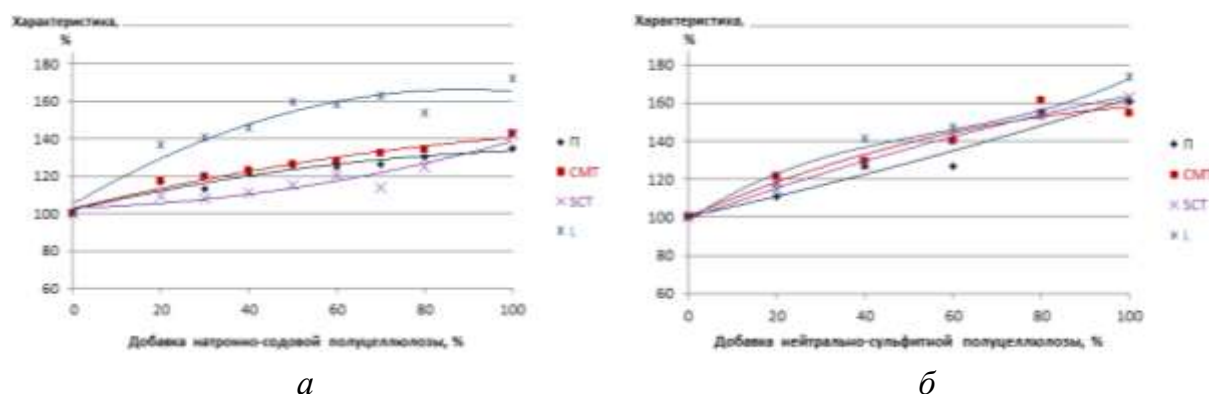


Рис. 3. Сопоставление эффективности повышения качества лабораторных образцов флютинга при введении в композицию листовенного первичного волокна: а – натронно-содовая полуцеллюлоза; б – нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза

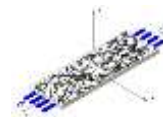




Введение в массу ограниченного количества каждого из представленных полуфабрикатов (20-30 %) дает близкий положительный отклик с точки зрения повышения всех физико-механических характеристик смесей. Таким образом, тезис о необходимости и возможности регулируемого обновления композиций макулатурного флютинга за счет введения первичных листовых полуфабрикатов высокого выхода подтвердился. При этом способ получения полуцеллюлозы выбирается исходя из условий конкретного производства и экономических составляющих.

#### Список литературы

Дьякова Е.В., Дулькин Д.А., Дмитриева М.Н. Анализ аддитивности свойств композиций картона из первичных и вторичных волокон // Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрокартонной продукции: 14-ая междунар. науч.-техн. конф. М.: Изд-во МГУЛ, 2013. С.71-79.



### Алфавитный указатель

- Berger R. 32  
Costabel L. 112  
Leppikallio M. 112  
Retulainen E. 87, 99  
Roselli A. 112  
Salminen K. 99  
Sixta H. 112  
Vishtal A. 87  
Абрамова В.В. 71  
Архипов К.С. 76  
Багрецова Е.В. 124  
Безлаковский А.И. 118,128  
Беляев О.С. 194  
Блинушова О.И. 145, 169  
Боголицын К.Г. 176  
Бойцова Т.А. 176  
Бровко О.С. 132, 176  
Бурсевич Я.В. 151  
Варакин Е.А. 106  
Вихарев С.Н. 81  
Воробьева Т.В. 156  
Вураско А.В. 81  
Вшивкова И.А. 187  
Галиханов М.Ф. 93  
Гатилина Т.А. 222  
Гурьев А.В. 64, 71, 94  
Демидов М.Л. 94  
Дернов А.И. 64  
Дмитриева М.Н. 228  
Дубовый В.К. 124, 128, 132  
Дулькин Д.А. 27  
Дунаева Л.А. 222  
Дьякова Е.В. 64, 222, 228  
Дю А.В. 118  
Жирнов Д.Н. 145, 169  
Жолнерович Н.В. 151  
Закирова А.Ш. 44  
Иванов Г.Е. 76  
Идиатуллин А.М. 33  
Идиатуллина И.С. 33  
Казаков Я.В. 17, 55, 56, 156,  
163, 176, 187, 194, 201, 215  
Канарский А.В. 44  
Канарская З.А. 44  
Капуцкий Ф.Н. 151  
Каретникова Н.В. 187  
Коваленко В.В. 138  
Ковернинский И.Н. 50  
Кожевников С.Ю. 23, 50  
Кокшаров А.В. 192  
Концевая В.И. 201  
Кораблева О.С. 208  
Королева Т.А. 163  
Красикова Н.В. 64  
Крупенин И.С. 146  
Куркова Е.В. 76  
Лебедев И.В. 215  
Любавина И.В. 33  
Манахова Т.Н. 55  
Мешков А.Д. 81  
Миловидова Л.А. 163  
Мидуков Н.П. 23  
Мишненкова М.А. 128  
Мусина Л.Р. 93  
Невзорова И.М. 208



Новожилов Е.В. 65, 106, 139, 146  
Овсянникова Е.А. 145, 169  
Пазухина Г.А. 182  
Паламарчук И.А. 176  
Пен Р.З. 187  
Перепелкина А.А. 93  
Попов А.И. 71  
Романов О.Е. 163  
Рудалев А.В. 71  
Русанова Н.О. 132  
Севастьянова Ю.В. 208  
Сиваков В.П. 81  
Синчук А.В. 27, 145, 169  
Смирнов Е.В. 139  
Смолин А.С. 23  
Спиридонов В.А. 27  
Стебунов О.Б. 192  
Сысоева Н.В. 118, 124, 132, 138  
Тараканова Н.А. 33  
Терентьев К.Ю. 106  
Тестова Л.Е. 112  
Тормосина Д.А. 176  
Трейманис А.П. 65  
Тышкунова И.В. 139  
Тюпин А.А. 71  
Удальцов В.А. 182  
Черная Н.В. 151  
Чухчин Д.Г. 56  
Шабиев Р.О. 23  
Шиман Д.И. 151  
Южанинова Л.А. 27



## Организаторы конференции



Министерство образования и науки  
Российской Федерации



Российский фонд фундаментальных исследований



Министерство образования, науки и культуры  
Архангельской области



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

## Конференция проводится при поддержке



ОАО «Архангельский ЦБК»



ОАО «Группа «Илим»



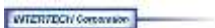
ОАО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики»



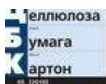
ООО «БКТ-Сервис»



ООО «ОПТЭК»



INTERTECH Corporation



Журнал «Целлюлоза. Бумага. Картон.»



Лесной журнал. Известия высших учебных заведений



# ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат»

## **ПРОИЗВОДСТВО КАРТОНА**

Картон для плоских слоев  
гофрокартона  
Бумага для гофрирования  
Картон универсальный  
Гофрокартон  
Ящики из гофрированного картона

## **ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Целлюлоза лиственная сульфатная  
беленая  
Целлюлоза хвойная сульфатная  
беленая

## **ПРОИЗВОДСТВО БУМАГИ И ТЕТРАДЕЙ**

Бумага писчая, оберточная,  
обложечная тетрадная  
Тетради ученические, общие

## **ПРОИЗВОДСТВО ДВП**

Плиты древесно-волокнистые твердые

Россия, 164900,  
Архангельская область,  
г. Новодвинск, ул. Мельникова, 1  
Тел. 8 (818-52) 6-35-00  
Факс 8 (818-52) 6-32-31  
[www.appm.ru](http://www.appm.ru)

### **Отдел сбыта**

Тел.: 8 (818-52) 6-31-95, 6-31-97  
Факс 8 (818-52) 6-36-75, 6-31-92, 4-39-32  
e-mail: [sale@appm.ru](mailto:sale@appm.ru)

### **Отдел экспорта**

Тел. 8 (818-52) 6-31-28  
Факс 8 (818-52) 4-92-33  
e-mail: [export@appm.ru](mailto:export@appm.ru)

### **Отдел маркетинга**

Тел. 8 (818-52) 6-31-23  
Факс 8 (818-52) 6-32-79  
e-mail: [market@appm.ru](mailto:market@appm.ru)

Государственный сертификат

**ЛИДЕР РОССИЙСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



ГОДОВОЙ ОБЪЕМ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ **2,6** МЛН ТОНН

**ПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ МОЩНОСТИ ФИЛИАЛА В КОРЯЖМЕ**

- Собственный энергетический комплекс (электрическая мощность станций комбината – 353 мегаватта, тепловая – 1248 Гигакалорий в час).
- Пять бумагоделательных комплексов (производительность - 630 тыс. тонн в год)
- Два картоноделательные комплекса (295 тыс. тонн в год)
- Комплекс по выпуску сульфатной беленой лиственной целлюлозы (165 тыс. тонн в год)
- Два комплекса по выпуску сульфатной небеленой хвойной целлюлозы (120 тыс. тонн в год)

**ПРОДУКТОВАЯ ЛИНЕЙКА ФИЛИАЛА В КОРЯЖМЕ**

- Мелованная бумага
- Офисная бумага
- Офсетная бумага
- Картон
- Флютинг
- Крафтлайнер
- Мешочная бумага
- Упаковочная бумага
- Бумага для лент ККМ
- Сульфатная небеленая хвойная целлюлоза
- Сульфатная беленая лиственная целлюлоза
- Продукты лесохимии



**ГРУППА КОМПАНИЙ «ОБЪЕДИНЕННЫЕ БУМАЖНЫЕ ФАБРИКИ»**



**КАРТОН**

**ГОФРОПРОДУКЦИЯ**

**ДВП**

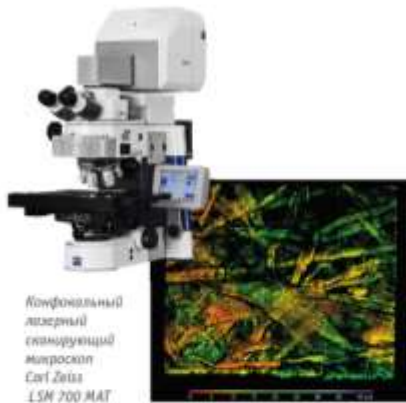
**БУМАЖНО-БЕЛОВЫЕ  
ИЗДЕЛИЯ**

- картон для плоских слоев и бумага для гофрирования
- переплетный картон ■ коробочный картон
- гофрокартон ■ гофрокороба
- плиты древесноволокнистые твердые
- тетради ученические и школьные
- блокноты ■ альбомы для рисования

«УК «Объединенные бумажные фабрики»  
Телефон: (495) 514-03-24  
e-mail: com@ukobf.com  
www.ukobf.com

## Лазерная сканирующая (ЛСМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия для научных исследований и разработки в целлюлозно-бумажной отрасли

Лазерная сканирующая микроскопия позволяет получать полностью оптическим бесконтактным методом изображения с высоким разрешением и высокой селективностью по глубине. Возможность получения изображений поточечно на заданной глубине в образце позволяет производить трехмерную оптическую реконструкцию образца (если он прозрачен) за счет сканирования и состыковки нескольких плоскостных оптических срезов, а также производить поточечную оптическую реконструкцию поверхности непрозрачных образцов. В линейке ЛСМ CarlZeiss для решения данных задач представлен микроскоп LSM 700 MAT.

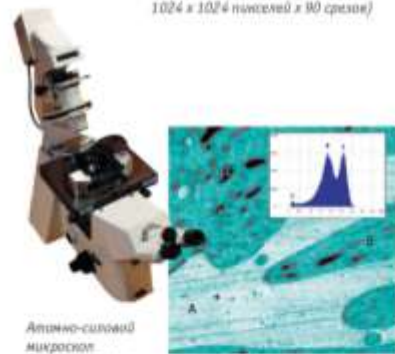


Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Carl Zeiss LSM 700 MAT

Фибриллы бумаги. 3D проекция.  
(Микроскоп ZEISS LSM 700,  
Объектив EC Epiplan-Apochromat 20x/0,6  
Оптический срез:  
449,6 нм x 449,6 нм x 43,0 нм,  
1024 x 1024 пикселей x 90 срезов)

### » Применение ЛСМ в области исследований целлюлозно-бумажных материалов:

- » визуализация микроструктуры и ориентации волокон методом сканирования топографии, флуоресценции с применением окрашивания;
- » анализ мягкости бумажной поверхности на основе измерения основных параметров шероховатости;
- » исследование однородности наносимых на дерево покрытий (напр., формальдегидных смол) по корреляции волокнистой структуры дерева и структуры покрытия;
- » измерения гибкости волокон смятой волоконной древесной массы;
- » непрерывный мониторинг качества печати (лазерными и струйными принтерами) на бумаге;
- » визуализация вкраплений по флуоресценции;
- » контроль состава образцов, наличие вкраплений химических элементов, дефектов, картирование примесей, визуализация методом окрашивания, автофлуоресценции
- » количественный структурный анализ целлюлозно-бумажных материалов



Атомно-силовой микроскоп BioScope Catalyst

Количественное наномеханическое картирование:  
многокомпонентный полимер,  
количественное измерение модуля

### » BioScopeCatalyst

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) BioScopeCatalyst™ объединяет в себе лучшие характеристики АСМ и непревзойденную простоту использования для решения всевозможных исследовательских задач изучения физических свойств материалов в наномасштабе. BioScopeCatalyst – это интеграция АСМ и оптического инвертированного или конфокального микроскопа. Совмещение двух, принципиально разных, методов исследования дает совершенно новый уровень информации об объекте. BioScopeCatalyst™ воплощает в себе все новейшие разработки Bruker, основанные на уникальной технологии PeakForceTapping™, включая новейшую методику количественного картирования механических свойств поверхности образца на микро- и наноуровне.



**INTERTECH Corporation**

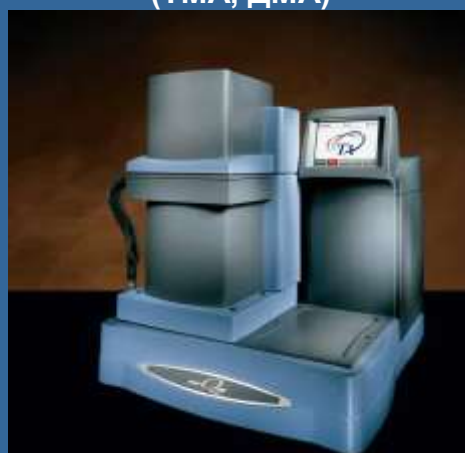


## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РЕОЛОГИЯ

Дифференциальные сканирующие калориметры и микрокалориметры



Термомеханические и динамические механические анализаторы (ТМА, ДМА)



Термогравиметрические анализаторы



Анализаторы теплофизических свойств



Реометры



**ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ  
МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА      СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ**

Россия: 8-800-200-4225 (звонок бесплатный по РФ)  
г. Москва (495) 232-4225 г. Екатеринбург (343) 217-3546  
г. Красноярск (391) 258-0923 г. Новосибирск (383) 335-9635

[info@intertech-corp.ru](mailto:info@intertech-corp.ru)

[www.intertech-corp.ru](http://www.intertech-corp.ru)

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ  
ЖУРНАЛ



Полная информация о:

- технологии
- оборудовании
- химикатах
- экологии

производства

- целлюлозы
- бумаги
- картона

[www.cbk.ru](http://www.cbk.ru)



Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
„Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М. В. Ломоносова“

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ  
„ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ“



Подписка на „Лесной журнал“ (индекс 70368) принимается  
по каталогу Агентства „Роспечать“ „Газеты. Журналы.“  
серия „Известия высших учебных заведений“.

*Адрес редакции: 163002, Россия,  
г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17.  
Тел./факс (812-2) 28-76-18  
E-mail: forest@narfu.ru*

# **ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Матриалы II Международной  
научно-технической конференции*

**10 – 12 сентября 2013 г.**

Подписано в печать 01.09.2013. Формат 70×84/16.  
Усл. печ. л. 22,35. Тираж 150 экз. Заказ № 165.

---

Отпечатано в полном соответствии  
с предоставленным оригинал-макетом в издательстве  
ФГАОУ ВПО «Северного (Арктического) федерального  
университета имени М.В. Ломоносова»

163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17