

УДК 676.2

Влияние степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги

В.А. Барбаш к.х.н, А.А. Остапенко, НТУУ «КПИ», г. Киев

Мировая тенденция ежегодного роста объемов производства картонно-бумажной продукции и возрастания требований к потребительским свойствам упаковочных видов бумаги и картона ставят перед целлюлозно-бумажной промышленностью задачу увеличения объемов и улучшения качества волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) для получения конечной продукции. Для производства многих упаковочных видов картонно-бумажной продукции альтернативным первичным волокнам (целлюлоза) сырьем является макулатура, объемы использования которой постоянно возрастают и составляют 56 % от мирового объема ВПФ [1].

Опережающий рост объемов использования вторичных волокон в производстве бумаги и картона, по сравнению с ростом объемов производства первичных волокон, связан с меньшей энергоемкостью и трудоемкостью процессов переработки макулатуры и более низкими капитальными затратами на строительство новых предприятий, уменьшением загрязнения воздуха на 74 % и потребления воды на 50 % [2].

Основной причиной сдерживания роста объемов использования вторичных волокон в производстве картонно-бумажной продукции является ухудшение бумагообразующих свойств вторичных волокон с увеличением числа циклов их переработки [3]. Снижение физико-механических показателей вторичных волокон при многократном их использовании объясняется необратимыми изменениями в структуре клеточных стенок волокон, происходящих под действием размола волокнистой массы, проклеивания и высушивания бумажного полотна [4].

Влияние этих технологических факторов приводит к укорочению и ороговению волокон, резкому повышению их хрупкости и существенной потере волокном способности к гидратации (набуханию) и, как следствие, к ослаблению межволоконных и водородных связей [5]. Поэтому степень набухания волокон может рассматриваться в качестве одного из показателей, который характеризует физико-механические свойства конечной картонно-бумажной продукции, в частности упаковочных видов бумаги. Степень набухания характеризует процесс проникновения воды в волокна и зависит от природы волокна, условий их получения, качества исходного сырья и его химического состава [6]. При смачивании целлюлозного волокна водой вначале происходит контакт между ними на поверхности волокон, а затем продолжается проникновение воды в межволоконное пространство, капилляры и люмены целлюлозной стенки. Молекулы воды проникают в аморфные области целлюлозной матрицы и разрывают межмолекулярные водородные связи, что дает возможность увеличить межмолекулярные расстояния целлюлозных цепей и приводит к набуханию волокон [7]. Целью данной работы являлось изучение процесса набухания различных видов ВПФ и определение влияния

степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги для гофрирования — внутреннего слоя одного из наиболее распространенного вида упаковочного материала — гофрокартона. В исследованиях использовались применяемые в производстве бумаги для гофрирования марки макулатуры МС-8В-3 и МС-5Б-2 согласно ДСТУ 3500 [8], листовая беленная сульфатная целлюлоза (Са) согласно ГОСТ 14940 [9], целлюлоза из пшеничной соломы, полученная нами в лабораторных условиях органосольвентным (ОС) и нейтрально-сульфитным (НС_у) способами делигнификации [10, 11]. Перед началом эксперимента листы макулатуры и листовой беленной сульфатной целлюлозы измельчали на кусочки размером 35×35 мм, а соломенную целлюлозу после варки и высушивания в виде комочков диаметром 10–15 мм хранили в эксикаторах для поддержания в них постоянной влажности. Навески исследуемых ВПФ по 10 г взвешивали на технических весах с точностью ± 0,01 г, переносили в лабораторные стаканы объемом 250 мл, заливали дистиллированной водой и выдерживали в течение необходимого времени в интервале от нескольких минут до 200 часов. Эксперименты проводили при комнатной температуре 18±2 °С. После истечения определенного времени набухшую волокнистую массу отфильтровывали на сетке № 40, выдерживали на сетке для стекания воды в течение 2 мин, переносили в бюксы и взвешивали для определения степени набухания волокон по формуле [12]:

$$H = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где: m_i — масса волокнистого полуфабриката после определенного времени набухания, г; m_0 — масса волокнистого полуфабриката, взятая на набухание, г.

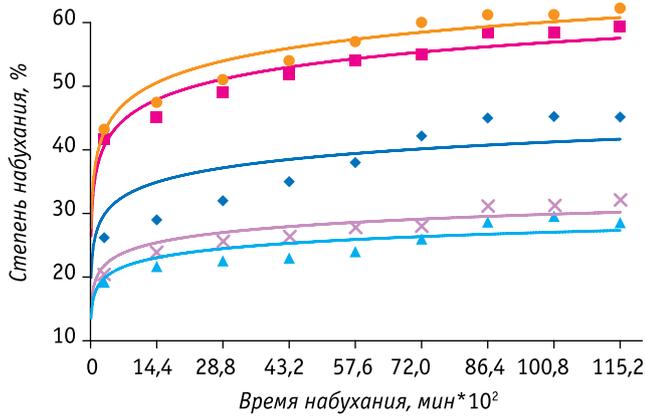


Рис. 1. Зависимость степени набухания волокон от времени набухания ВПФ: MS-8B-3 (▲); MS-5B-2 (×); OS (◆); NSu (■); Ca (●)

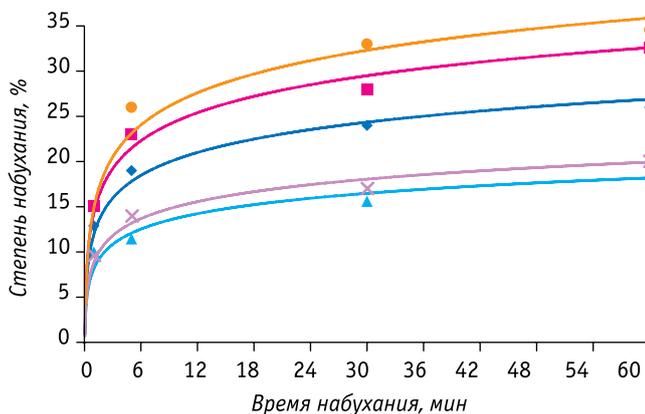


Рис. 2. Зависимость степени набухания волокон изученных ВПФ на первой стадии от времени набухания: MS-8B-3 (▲); MS-5B-2 (×); OS (◆); NSu (■); Ca (●)

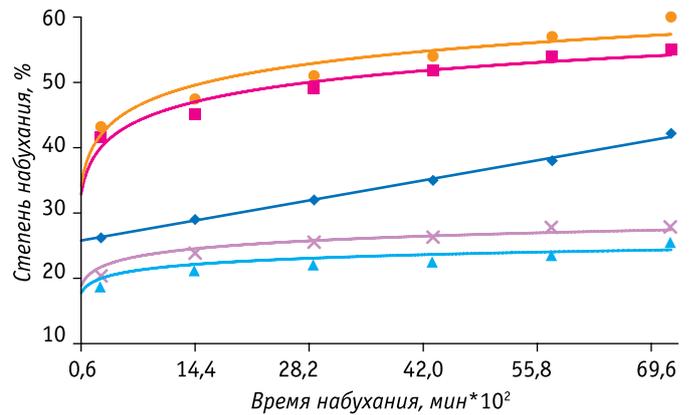


Рис. 3. Зависимость степени набухания волокон изученных ВПФ на второй стадии от времени набухания: MS-8B-3 (▲); MS-5B-2 (×); OS (◆); NSu (■); Ca (●)

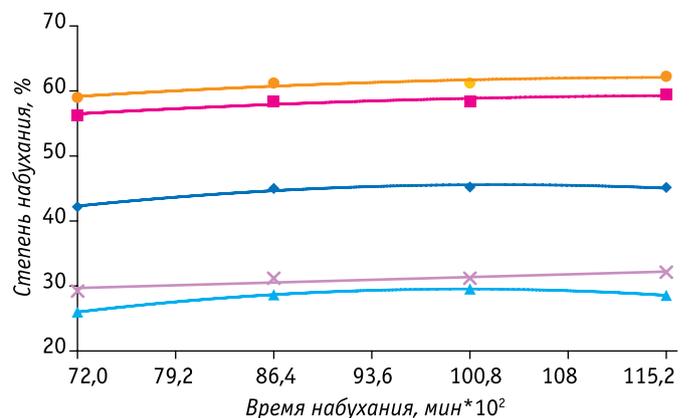


Рис. 4. Зависимость степени набухания волокон изученных ВПФ на третьей стадии от времени набухания: MS-8B-3 (▲); MS-5B-2 (×); OS (◆); NSu (■); Ca (●)

Общий вид зависимостей степени набухания волокон различных ВПФ от времени набухания представлен на рис. 1. Исследованные ВПФ по увеличению степени набухания располагаются в следующий ряд:

$$MS-8B-3 < MS-5B-2 < OS < NSu < Ca \quad (2)$$

Такое расположение объясняется различной гидрофильностью волокон исследуемых ВПФ, которая, в свою очередь, зависит от морфологической структуры, химического состава волокон и способа их получения из растительного сырья. Так, например, макулатура состоит из волокон, которые прошли стадии размола, проклеивания и высушивания, что привело к необратимым изменениям в структуре волокон макулатуры. И если размол способствует процессу укорочения и фибрилляции волокон, то высушивание приводит к ороговению, а проклеивание — к уменьшению гидрофильности волокон, что осложняет проникновение воды в структуру волокна и уменьшает степень их набухания. К тому же волокна макулатуры, по сравнению с целлюлозой, содержат больше лигнина, который является гидрофобным веществом, препятствующим проникновению воды вглубь волокна.

Также видно, что процесс набухания волокон можно условно разделить на следующие три стадии: быстрое набухание, медленное набухание и стадия насыщения. На первой стадии (быстрое набухание) происходит интенсивное набухание всех исследуемых волокон в течение относительно короткого времени (до одного часа). На этой стадии (рис. 2) степень набухания увеличивается до 19 % для макулатуры марки MS-8B-3, 20 % для макулатуры марки MS-5B-2, 26 % для органосольвентной целлюлозы, 33 % для нейтрально-сульфитной целлюлозы и 34 % для сульфатной целлюлозы. При этом наибольший прирост степени набухания происходит в течение первых минут погружения волокон в воду. Как видно из рис. 2, увеличение степени набухания за первые 5 минут погружения волокон в воду находится в пределах от 11 % (для макулатуры марки MS-8B-3) до 26 % (для сульфатной целлюлозы). Кривые набухания всех исследуемых ВПФ от времени набухания можно описать логарифмическими зависимостями с коэффициентами корреляции, близкими к 1. Как видно из линии тренда, коэффициенты логарифмических зависимостей возрастают для исследованных ВПФ в соответствии с полученным ранее рядом (2) и подтверждают тот факт, что степень набухания сульфатной

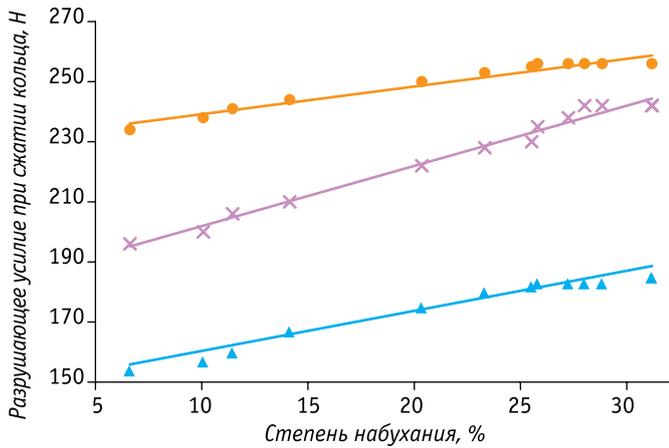


Рис. 5. Зависимость показателя разрушающего усилия при сжатии кольца от степени набухания ВПФ: МС-8В-3 (▲); МС-5Б-2 (×); Са (●)

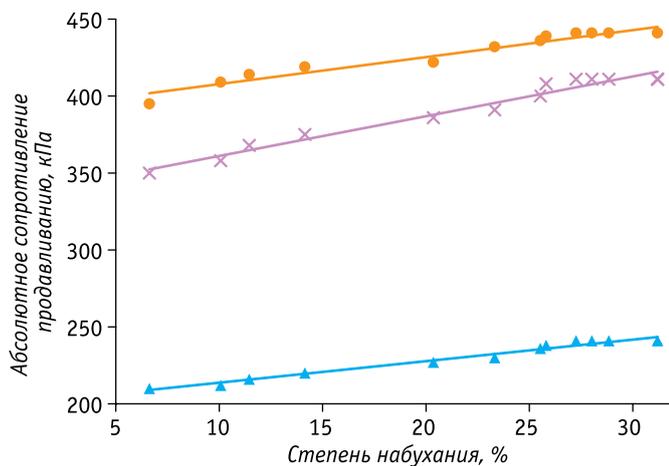


Рис. 6. Зависимость абсолютного сопротивления продавливанию от степени набухания ВПФ: МС-8В-3 (▲); МС-5Б-2 (×); Са (●)

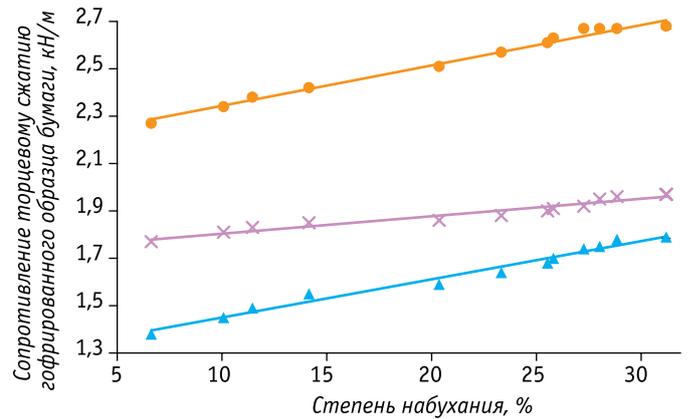


Рис. 7. Зависимость показателя сопротивления торцевому сжатию гофрированного образца бумаги от степени набухания ВПФ: МС-8В-3 (▲); МС-5Б-2 (×); Са (●)

Таблица. Усредненное значение скорости процесса набухания различных ВПФ для каждой стадии набухания			
Волокнистый полуфабрикат	Скорость процесса набухания (мин ⁻¹) для стадий:		
	Быстрого набухания	Медленного набухания	Насыщения
Макулатура марки МС-8В-3	$3,1 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-4}$
Макулатура марки МС-5Б-2	$3,3 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$
Органосольвентная целлюлоза	$4,3 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$
Нейтрально- сульфитная целлюлоза	$5,4 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
Беленная листовая целлюлоза	$5,8 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$

целлюлозы и целлюлозы из пшеничной соломы, полученной нейтрально-сульфитным способом делигнификации, в 2–3 раза выше, чем у целлюлозы из пшеничной соломы, полученной органосольвентным способом делигнификации, и исследованных марок макулатуры.

На второй стадии (медленное набухание) — от 1 до 120 часов — при дальнейшем нахождении волокон в воде происходит незначительное увеличение степени набухания волокон макулатуры марок МС-8В-3 (на 7 %) и МС-5Б-2 (на 8 %), но более существенно продолжают набухать волокна первичных ВПФ, для которых увеличение степени набухания составляет 16 % для органосольвентной целлюлозы, 22 % для нейтрально-сульфитной целлюлозы и 26 % для лиственной беленой сульфатной целлюлозы (рис. 3).

На третьей стадии набухания (насыщения) — от 120 до 200 часов — достигается предел поглощения воды волокном, т.е. происходит полная гидратация волокон, о чем свидетельствует практически горизонтальный участок линии зависимости степени набухания от времени (рис. 4).

На основании полученных данных в работе для каждой стадии процесса набухания исследуемых ВПФ был произведен расчет усредненной скорости набухания (v_H) исследуемых ВПФ (таблица) как отношение прироста степени набухания к времени набухания волокнистой массы:

$$v_H = \frac{Cm.H_{кон.} - Cm.H_{нач.}}{\tau_{кон.} - \tau_{нач.}}, \quad (3)$$

где: $Cm.H_{кон.}$ — конечная степень набухания волокнистой массы, %;

$Cm.H_{нач.}$ — начальная степень набухания на каждой стадии, %;

$\tau_{кон.}$ — конечное время набухания волокнистой массы на стадии, мин;

$\tau_{нач.}$ — начальное время набухания волокнистой массы, мин.

Как видно из данных таблицы, скорость процесса набухания всех изученных ВПФ, по сравнению со стадией быстрого набухания, уменьшается в 100–300 раз на медленной стадии и в 500–700 раз на стадии насыщения. При этом скорость процесса набухания беленой лиственной и нейтрально-сульфитной целлюлозы в несколько раз превышает скорость набухания других исследуемых ВПФ, что подтверждает их расположение в проведенном ранее ряду (2) по возрастанию степени набухания.

Для изучения влияния степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги для гофрирования

в работе были получены и исследованы лабораторные образцы бумаги из набухших волокон изучаемых волокнистых масс. Лабораторные образцы бумаги для гофрирования получали на листоотливном аппарате ЛА-1 массой 150 г/м². Испытания образцов бумаги проводили при стандартных условиях в аккредитованной лаборатории АО «Институт бумаги».

Как видно из представленных на рис. 5–7 данных, степень набухания волокон оказывает существенное влияние на бумагообразующие свойства бумаги. Между физико-механическими показателями бумаги для гофрирования и степенью набухания волокон существует прямопропорциональная зависимость. При этом в интервале степени набухания волокон от 7 % до 32 % наблюдается соответствие приведенному ранее ряду (2) роста физико-механических показателей качества бумаги, полученной из макулатуры марки МС-8В-3 к макулатуре марки МС-5Б-2 и беленной сульфатной лиственной целлюлозе.

Рост значений физико-механических показателей бумаги с увеличением набухания волокон водой объясняется тем, что вода в процессе пропитывания проникает через межфибриллярные пространства волокон и связывается с гидроксильными группами целлюлозы на поверхности фибрилл, что и приводит к набуханию волокон. Набухание способствует разрыву первичной оболочки волокон, и следовательно, росту удельной поверхности волокон, что в свою очередь увеличивает количество взаимных контактов целлюлозных цепей за счет образования новых водородных связей между волокнами, вследствие чего повышаются физико-механические показатели бумаги. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. Стадия набухания волокнистых полуфабрикатов необходима в технологическом процессе производства различных видов картонно-бумажной продукции.
2. Волокнистые полуфабрикаты по способности к гидратации и увеличению степени набухания можно расположить в следующий ряд: макулатура марки МС-8В-3 < макулатура марки МС-5Б-2 < органосольвентная соломенная целлюлоза < нейтрально-сульфитная целлюлоза < сульфатная беленная хвойная целлюлоза.
3. Процесс набухания различных ВПФ состоит из трех стадий: быстрого набухания (в течение нескольких десятков минут), медленного набухания (от нескольких часов до нескольких суток), а также стадии достижения предела насыщения (более 3 суток).
4. Усредненные скорости процесса набухания первичных волокон превышают скорость набухания макулатуры в несколько раз и существенно отличаются на различных стадиях набухания.
5. Физико-механические показатели бумаги для гофрирования возрастают на 20–35 % с увеличением степени набухания от 7 до 35 %. Между физико-механическими свойствами бумаги для гофрирования и степенью набухания волокон существует прямопропорциональная зависимость.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства в 3-х т., Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. — СПб. — Петербург, 2003. — 633 с.

2. Krigstin, S., Sain, M. Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge // Pulp and paper Canada. — 2006. — 107 (5). — P. 29–32.
3. Дулькин Д.А. Ресурсы и качество макулатуры для производства бумаги и картона [Текст] / Д.А. Дулькин, А.Н. Панов, И.Н. Ковернинский, В.А. Спиридонов // Целлюлоза. Бумага. Картон. — 2006. — № 5. — С. 28–37.
4. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний) — М.: Лесная пром-сть, 1983. — 456 с.
5. Агеев М.А., Глузман В.Л. Кинетика набухания волокон макулатуры // Химия растительного сырья — 2007. — №1. — С. 95–98.
6. Aggebrandt, L. Penetration of water-soluble polymers into cellulose fibers / L. Aggebrandt, O. Samuelsson // Appl. Polymer Science. — 1964. — P. 2801–2812.
7. Tufvesson H. and Lindstrom T. Determination of the in-plane wetting of a board structure using NIR spectroscopy // Nordic Pulp Pap. Res. J. — 2007. — P. 111–116.
8. ГОСТ 10700-97 Макулатура бумажная и картонная. Технические условия.
9. ГОСТ 14940-96 Целлюлоза сульфатная беленная из лиственной древесины (осиновая). Технические условия.
10. Барбаш В.А., Трембус И.В., Шевченко В.М. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Экологические и ресурсосбережение. — 2009. — №1. — С. 37–41.
11. Барбаш В.А., Лабунец Л.В. Використання нейтрально-сульфитної соломяної целюлози в композиції фільтрувальних матеріалів // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2000. — №3. — С. 141–145.
12. Ashton, H.E. The swelling of wood in organic polar solvents / H.E. Ashton // Wood Science. — 1973. — P. 159–166. ✓

Вплив ступеня набухання волокон на фізико-механічні показники паперу

В.А. Барбаш, к.х.н, А.А. Остапенко

Встановлено, що волокнисті напівфабрикати за здатністю до гідратації і збільшення ступеня набухання розташовуються у такій послідовності: макулатура марки МС-8В-3 < макулатура марки МС-5Б-2 < органосольвентна соломяна целюлоза < нейтрально-сульфитна целюлоза < сульфатна білена хвойна целюлоза. Показано, що процес набухання різних волокнистих напівфабрикатів складається з трьох стадій: швидкого набухання, повільного набухання, досягнення межі насичення. Розраховані й зіставлені швидкості процесу набухання досліджуваних волокон. Наведено рівняння регресії, що описують прямопропорційну залежність фізико-механічних показників паперу для гофрування від ступеня набухання волокон.

Ключові слова: набрякання; волокно; папір; ступінь набрякання; швидкість; фізико-механічні показники.

Influence of swelling degree of fibers on physical and mechanical properties of paper

V.A. Barbash, Ph.D., A.A. Ostapenko

It was established, that pulps by their ability of hydration and increasing of swelling degree can be located in the following sequence: waste paper mark МС-8В-3 < waste paper МС-5Б-2 <organosolv straw cellulose < neutral-sulfite cellulose < sulfite bleached coniferous cellulose. It was shown, that swelling process of different pulps consists of three stages: fast swelling, slow swelling, reaching of saturation limit. Speeds of swelling of investigated fibers were calculated and compared. Regression equations describing directly-proportional dependence of physical and mechanical indices of corrugating paper on fibers swelling degree were presented.

Keywords: swelling; fiber; paper; the degree of swelling; speed; physical and mechanical index.