

УДК 617.017.28

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН В РАЗВИТИИ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ РАЗМОЛА

© *И.В. Лебедев, Я.В. Казаков*, Д.Г. Чухчин, К.А. Романенко*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Целью данной работы являлось определение взаимосвязи величины удельной поверхности волокон и ряда бумагообразующих свойств целлюлозы, изменяющихся в процессе размола. Были получены качественные данные о состоянии и количественные данные о величине удельной поверхности волокон хвойной и лиственной целлюлозы с различным содержанием лигнина и с различной степенью помола. При подготовке образцов использовалась технология криофиксации и лиофильной сушки мокрых лабораторных отливок. Микрофотографии поверхности целлюлозных волокон в состоянии, характерном для формования полотна, получены на сканирующем электронном микроскопе ZEISS «SIGMA VP». На микрофотографиях выявлено заметное развитие поверхности целлюлозных волокон в процессе размола, проявляющееся в увеличении количества микрофибрилл на поверхности. Количественные данные получены на автоматическом анализаторе величины удельной поверхности ASAP. Визуально фиксируемое увеличение поверхности при размоле технической целлюлозы подтверждено количественно: величина удельной поверхности возросла от 2 м²/г для целлюлозы после роспуска до 4–6 м²/г после размола до 60 °ШР. Удаление лигнина из целлюлозы способствует более интенсивному развитию поверхности при размоле.

Для разных волокнистых полуфабрикатов установлены похожие зависимости физико-механических свойств (межволоконные силы связи, объемная масса, модуль упругости) лабораторных образцов и данных по удельной поверхности, изменяющиеся в процессе размола полуфабрикатов. Основное влияние на изменение структурно-размерных и упругих свойств бумаги при размоле оказывает увеличение содержания микрофибрилл на внешней поверхности волокон. Теснота корреляции и характер наблюдаемой зависимости зависит от породы древесины, из которой получена целлюлоза, от содержания лигнина в образцах, и от способа сушки. При этом для хвойной целлюлозы теснота взаимосвязи выше, чем для лиственной.

Ключевые слова: растительные волокна, хвойная и лиственная целлюлоза, удельная поверхность, фибриллирование, размол, бумагообразующие свойства.

Работа выполнена в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013

Введение

Размол – одна из важнейших операций бумажного производства, от которой в значительной степени зависит большинство свойств бумаги. Размол приводит к изменению состояния поверхности и целостности

Лебедев Иван Владимирович – аспирант,
e-mail: mr.ivan.lebedev@mail.ru

Казаков Яков Владимирович – доктор технических наук, заведующий кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Чухчин Дмитрий Германович – кандидат технических наук, доцент, e-mail: dimatsch@mail.ru

Романенко Кристина Александровна – аспирант,
e-mail: kristinaromanenko@yandex.ru

растительных волокон, главным результатом которого является укорочение волокон и их внешнее и внутреннее фибриллирование. При разработке волокон освобождается большое количество активных гидроксильных групп для образования межволоконных связей. Таким образом, чем больше степень фибриллированности волокон, тем больше образуется межволоконных связей, что напрямую влияет

* Автор, с которым следует вести переписку.

на свойства и получаемую структуру бумаги [1, 2]. При разработке волокон в процессе размола неизбежно изменяется их поверхность, что оказывает влияние на силу взаимодействия волокон как между собой, так и с другими компонентами бумажной массы; процесс формирования бумажного полотна; бумагообразующие и прочностные свойства волокнистых полуфабрикатов.

Исследователями неоднократно отмечалось влияние эффекта внешней фибрилляции волокон на прочностные свойства целлюлозы и бумаги [3–5]. При этом для количественной характеристики величины внешней и внутренней поверхности целлюлозных волокон применяются различные методы, обзор которых сделан в работе [4]. При этом измеряемая величина в зависимости от примененного метода может составлять для внешней поверхности от 1–10 м²/г, измеренной по водо- или газопроницаемости, до 500–1000 м²/г для внутренней поверхности, измеренной методами ЯМР. Изменение состояния поверхности волокон отмечалось по результатам визуального анализа с применением оптической и электронной микроскопии [6, 7].

Также неоднократно отмечалось, что после фракционирования технической целлюлозы бумагообразующие свойства отдельных фракций уступают исходному образцу [8, 9]. Это свидетельствует о важной роли мелкой фракции, в том числе содержащей обрывки микрофибрилл, в формировании прочностных свойств целлюлозы.

Таким образом, вопросы, связанные с изучением фибрилл и микрофибрилл волокон лабораторных образцов и их влияние в формирование бумагообразующих свойств в процессе размола, имеют важное значение. Для количественной характеристики поверхности волокон, которая увеличивается в процессе удаления лигнина и, в большей степени, при размоле, с акцентом на степень фибриллированности, может использоваться величина удельной поверхности, измеренная методом низкотемпературной сорбции азота. Установление взаимосвязей удельной величины поверхности волокон и основных бумагообразующих, упругих и прочностных свойств позволит прогнозировать деформационные свойства бумажного полотна при различной интенсивности размола.

Экспериментальная часть

В эксперименте использовались образцы полуфабрикатов производственного изготовления: товарная листовая небеленая хвойная сульфатная целлюлоза со степенью делигнификации 25.4 и 51.9 ед. Каппа; небеленая листовая целлюлоза со степенью делигнификации 14.1, отобранная из потока во влажном состоянии и высушенная в лабораторных условиях при комнатной температуре; листовая полуцеллюлоза со степенью делигнификации 118 ед. Каппа, отобранная в производственном потоке и не подвергавшаяся сушке; товарная листовая беленая листовая (ЛС-1) и хвойная (ХБ-1) целлюлоза. Данные полуфабрикаты широко используются в композиции многих видов бумаги и картона из первичного волокна, и занимают значительную долю в общем объеме используемого в бумажной промышленности волокна.

Структура проведения эксперимента представлена на рисунке 1. Из размолотой на мельнице Йокро целлюлозы до 13–17 (ропуск в течение 3 мин), 20, 30 и 60 °ШР, на листоотливном аппарате BBS-2 (Estanit) типа Rapid-Ketten изготовлены стандартные лабораторные отливки массой 75 г/м². При исследовании бумагообразующих свойств после кондиционирования образцов по ГОСТ 13523–78 определены плотность (объемная масса) отливок по ГОСТ 27015–86, межволоконные силы связи (по Иванову) [10], разрывная длина по ГОСТ 30436–96 (ИСО 1924–2–85), жесткость при изгибе и модуль упругости при растяжении по методикам Комарова-Казакова [10]. При оценке свойств образцов при испытании на растяжение расчет деформационных и прочностных характеристик выполнялся по усредненной, по пяти параллельным образцам, кривым нагрузка-удлинение [8, 10].

Для исследования структуры бумаги в состоянии формования листа и анализа удельной поверхности полученные отливки еще во влажном состоянии (рис. 1а), покрывались с двух сторон фильтровальным картоном, нарезались на полосы шириной примерно 7 см и помещались в термос с жидким азотом для криофиксации за счет ультрабыстрого охлаждения (рис. 1б). Замороженные таким образом отливки высушивали методом лиофильной сушки (рис. 1в) на установке Labconco (FreeZone 2.5 L) при давлении 0.04 мБар [11–13]. После сушки образцы свободно отделяются от картона. Высушенные лиофильно образцы хранили в герметичных полиэтиленовых пакетах.

Для оценки изменения поверхности волокон в процессе размола методом низкотемпературной сорбции азота использовался автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp (рис. 1з) [14]. Расчет величины удельной поверхности для лиофильно высушенных образцов был произведен тремя методами: Single point surface area; по уравнению Ленгмюра и по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [15], из которых наилучшую корреляцию результатов дал последний из перечисленных.

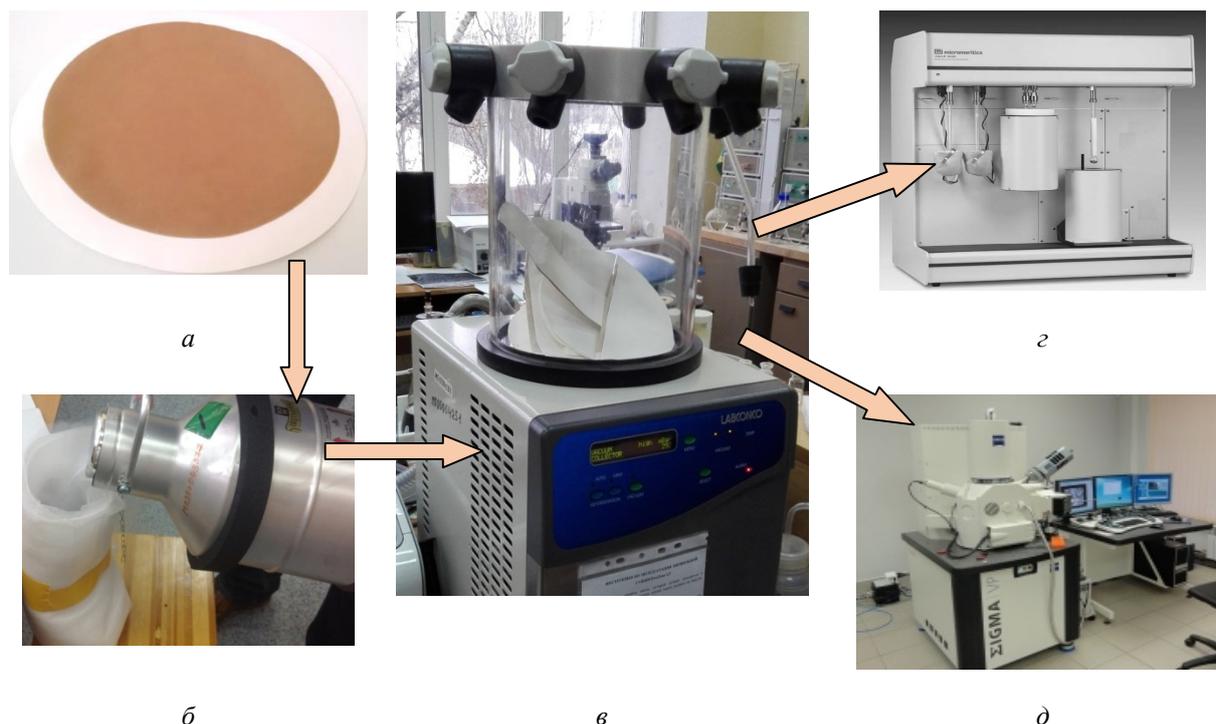


Рис. 1. Этапы эксперимента: *a* – изготовление мокрых отливок; *б* – криофиксация образцов в жидком азоте; *в* – лиофильная сушка; *г* – измерение величины удельной поверхности; *д* – получение электронных фотографий

Визуальные исследования поверхности лиофильно высушенных образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа (рис. 1д) ZEISS «SIGMA VP» (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золото-палладиевым слоем (80 : 20) толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum).

Обсуждение результатов

Как известно, при изготовлении готового бумажного листа в результате процессов прессования и сушки происходит удаление влаги из различных областей трехмерной волокнистой структуры (люмен, поверхность волокна, клеточная стенка), в результате чего происходит усадка листа и сближение волокон с образованием прочных межволоконных связей [16]. Лист получается ровный и гладкий, волокна в нем имеют «причесанную» и «зализанную» поверхность. Получаемая при стандартной сушке структура готового листа не позволяет наглядно увидеть и проанализировать влияние степени развития поверхности волокон в процессе размола на бумагообразующие свойства.

В отличие от образцов, высушенных стандартным способом, при лиофильном высушивании волокна сохраняют объемную структуру и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги – формования бумажного полотна из размолотой целлюлозы. На микрофотографиях (рис. 2) отчетливо видно, что волокна образцов размолотой целлюлозы практически не повреждены и имеют целостную клеточную стенку. Волокна беленой целлюлозы, в отличие от небеленой, имеют более сплюснутую форму благодаря тому, что при удалении лигнина уменьшается жесткость клеточной стенки.

На фотографиях образцов из размолотой целлюлозы прослеживаются результаты воздействия на волокна при размоле гидромеханических сил: сплюснутая форма волокон, поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование). На поверхности микрофибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных фибрилл. Лиофильно высушенный лист имеет рыхлую структуру, на волокнах наблюдается большое количество фрагментов первичной стенки *P* и микрофибрилл, образовавшихся за счет расщепления слоя *S*₁ клеточной стенки, и, благодаря криофиксации, незадействованных в межволоконных связях. На изображениях образцов размолотой полуцеллюлозы (рис. 2е) можно заметить значительные и большие по сравнению с другими образцами пластинчатые отслоения из фрагментов первичной стенки

и слоя S_1 , остающихся после варки и содержащие значительное количество остаточного лигнина и лигно-углеводных комплексов, которые отделяются от клеточной стенки волокон в процессе размола.

Представленные на рисунке 3а зависимости изменения величины удельной поверхности волокон хвойной и лиственной целлюлозы в процессе размола показывают, что содержание лигнина и морфология волокна определяют скорость развития поверхности, которая на начальном этапе выше для небеленой хвойной целлюлозы с низким содержанием лигнина (25.4 ед. Каппа) за счет разрушения наружных слоев клеточной стенки, ослабленных в процессе делигнификации, на короткие фрагменты. В случае лиственной целлюлозы величина удельной поверхности равномерно возрастает, а хвойной – скорость роста убывает при степенях помола выше 30 °ШР. Замедление в увеличении удельной поверхности при степени помола выше 30 °ШР связано в том числе и с увеличением промая волокнистой мелочи при отливе на сетке. Этим же объясняется отсутствие замедления роста величины удельной поверхности лиственной целлюлозы при степени помола 60 °ШР, поскольку при отливе лиственная целлюлоза образует более плотный фильтрующий слой, лучше задерживающий мелочь.

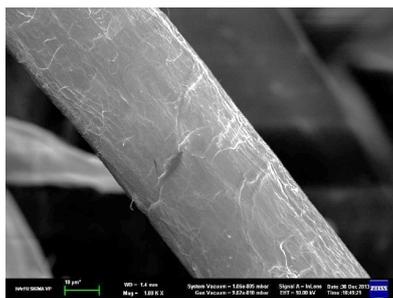
Повышенные значения величины удельной поверхности у лиственной полуцеллюлозы, по сравнению с остальными рассмотренными полуфабрикатами, объясняются особенностями технологии получения и отбора образцов. Во-первых, образцы полуцеллюлозы не подвергались сушке, а, во-вторых, при получении полуцеллюлозы в производственных условиях применяется двухступенчатый размол, первая ступень которого – горячий размол, производится при повышенной температуре. Таким образом, у образцов полуцеллюлозы удельная поверхность уже была более развита по сравнению с другими видами технической целлюлозы.

В эксперименте проведены физико-механические испытания образцов из стандартных лабораторных отливок и определены некоторые бумагообразующие, прочностные и деформационные свойства. На рисунке 3, б-е, приводятся графики изменения исследованных характеристик: плотность (объемная масса) отливок, межволоконные силы связи (по Иванову), разрывная длина, жесткость при изгибе и модуль упругости.

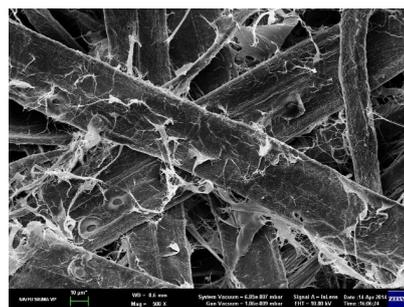
Зависимости изменения поверхности волокон в процессе размола соответствуют изменению величины межволоконных сил связи (по Иванову) (рис. 3б) и объемной массы отливок (рис. 3в), которые во многом определяют упругие и деформационные свойства технической целлюлозы, и подтверждают существование тесной зависимости между величиной поверхности волокон и упругими свойствами материала. Увеличение содержания микрофибрилл на внешней поверхности волокон сопровождается аналогичным по характеру ростом межволоконных сил связи, плотности и модуля упругости, и оказывает основное влияние на прочность бумаги при размоле до 30 °ШР. При излишне интенсивном размоле (выше 40 °ШР) повышенное значение приобретает уменьшение собственной прочности волокна за счет механической деструкции стенки волокна, что приводит к отсутствию роста или снижению разрывной длины при степени помола 60 °ШР, что неоднократно подтверждалась ранее [17]. Изменение жесткости при изгибе связано с повышением плотности структуры листа за счет роста удельной поверхности волокон и межволоконных сил связи и закономерно снижается при степени помола выше 20 °ШР обратно пропорционально толщине листа.

При сравнении величин измеренных характеристик деформативности и прочности различных полуфабрикатов следует принимать во внимание не только породу древесины, но и способ сушки. Высушенная в производственных условиях хвойная товарная целлюлоза неизбежно имеет пониженный уровень бумагообразующих свойств по сравнению с несущеными или высушенными в мягких лабораторных условиях образцами лиственной целлюлозы. Тем не менее для всех исследованных полуфабрикатов установлены похожие закономерности формирования свойств как в случае измерения удельной поверхности, так и в случае величин бумагообразующих свойств.

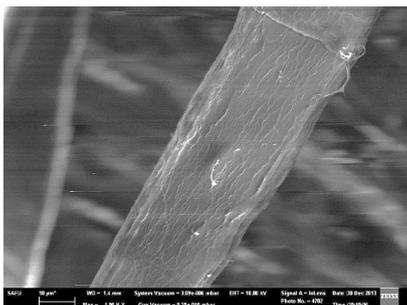
Для подтверждения этого положения по полученным данным был проведен анализ взаимосвязи величины удельной поверхности волокон и ряда бумагообразующих свойств (рис. 4). При этом следует отметить, что в данном случае имеет определяющее значение не пористость структуры волокон, а степень их фибриллированности. Графики показывают, что на изменение свойств бумаги при размоле значительное влияние оказывает увеличение содержания микрофибрилл на внешней поверхности волокон. Также обнаружено, что это влияние на бумагообразующие свойства целлюлозы следует рассматривать для каждого вида целлюлозы в отдельности. То есть теснота корреляции и характер наблюдаемой зависимости зависят от породы древесины, из которой получена целлюлоза, от содержания лигнина в образцах и от способа сушки. При этом для хвойной целлюлозы теснота взаимосвязи выше, чем для лиственной. В случае лиственной целлюлозы содержание лигнина оказывает более сильное влияние на взаимосвязь. Для разрывной длины подтверждается положение, что в случае сильно развитой фибриллярной поверхности в прочность листа вносит вклад ослабление прочности волокон.



a



б



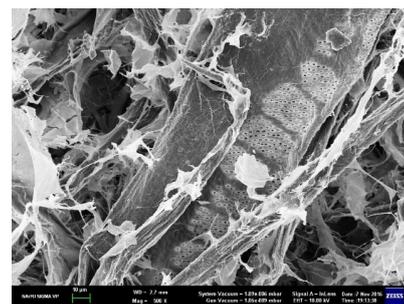
в



г



д



е



ж



з

Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP²) хвойной (*a* – 25.4 ед. Каппа, 16 °ШР; *б* – 25.4 ед. Каппа, 60 °ШР; *в* – беленая, 15 °ШР; *г* – беленая, 60 °ШР) и лиственной целлюлозы (*д* – полуцеллюлоза, 17 °ШР; *е* – полуцеллюлоза, 60 °ШР; *ж* – беленая, 13 °ШР; *з* – беленая, 60 °ШР)

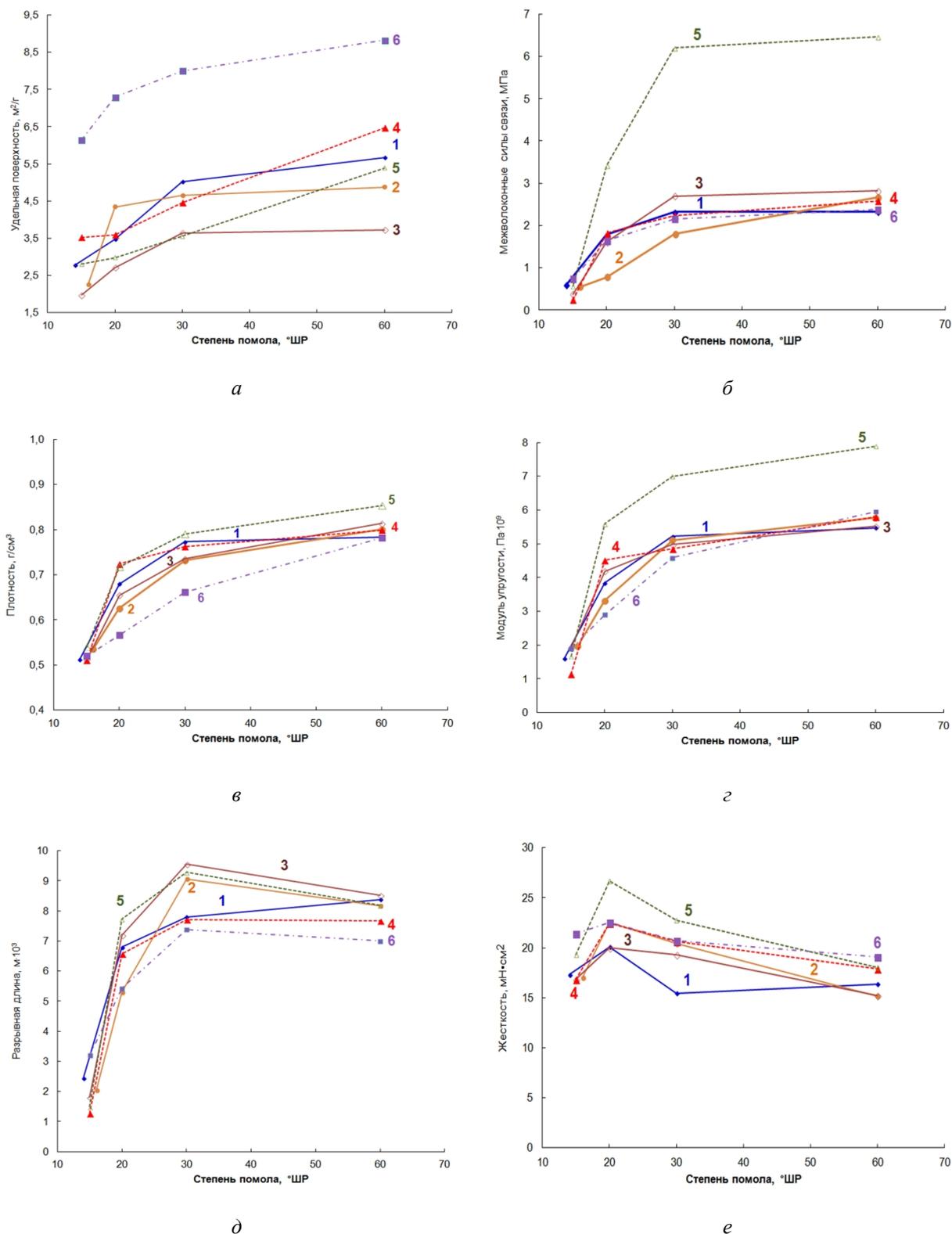
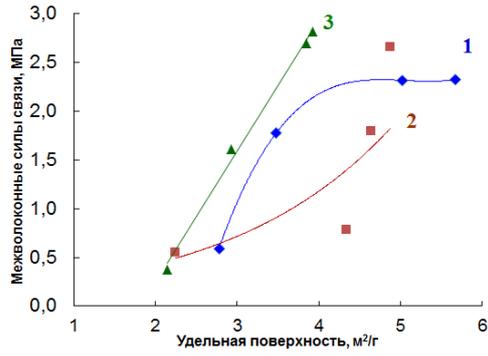
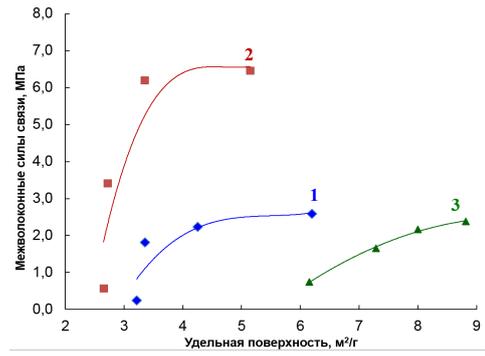


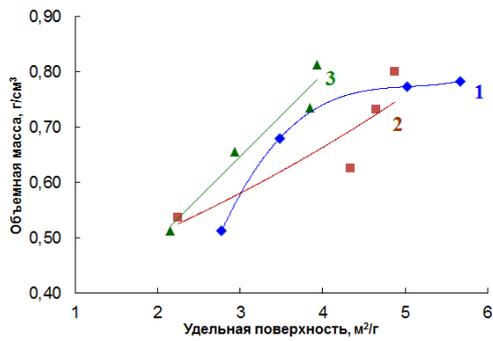
Рис. 3. Изменение свойств образцов хвойной и лиственной целлюлозы в процессе размола: *а* – удельная поверхность по BET; *б* – межволоконные силы связи; *в* – объемная масса; *г* – разрывная длина; *д* – модуль упругости; *е* – жесткость при изгибе; 1 – хвойная беленая; 2 – хвойная небеленая 25.9 ед. Каппа; 3 – хвойная небеленая 51.4 ед. Каппа; 4 – лиственная беленая; 5 – лиственная небеленая; 6 – полуцеллюлоза



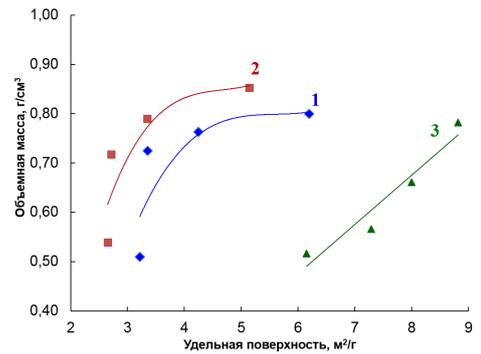
a



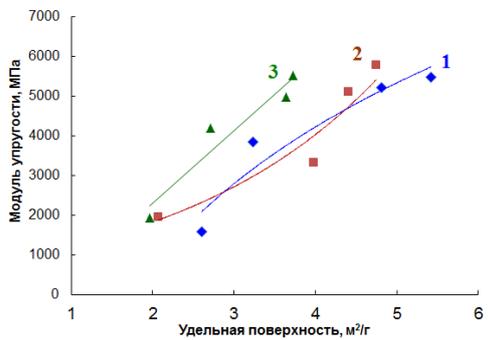
б



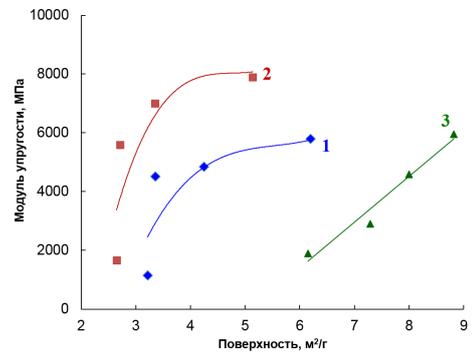
в



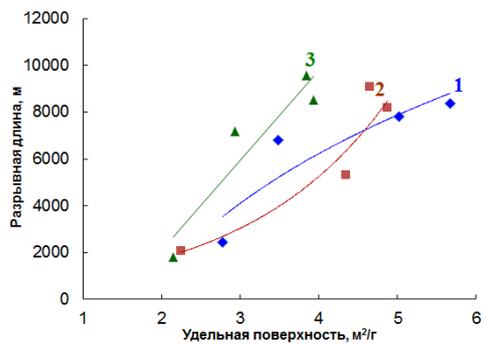
г



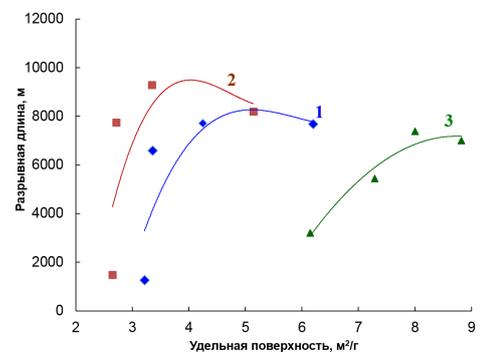
д



е



ж



з

Рис. 4. Зависимость между величиной поверхности волокон и бумагообразующими свойствами для хвойной (*a*, *в*, *д*, *ж*) и лиственной (*б*, *г*, *е*, *з*) целлюлозы: 1 – беленая; 2 – небеленая мягкая; 3 – небеленая жесткая

Заключение

В результате проведенного эксперимента установлены закономерности, подтверждающие ведущую роль поверхности волокон, в аспекте степени их фибриллированности, в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола.

Визуально фиксируемое методами электронной микроскопии увеличение степени разработанности поверхности, проявляющееся в увеличении количества микрофибрилл на поверхности волокон при размоле технической целлюлозы, подтверждено количественно: величина удельной поверхности, определенная методом низкотемпературной адсорбции азотом, составляет от 2 м²/г для целлюлозы после роспуска до 4–6 м²/г после размола до 60 °ШР для хвойной и сушеной лиственной целлюлозы, и от 6 до 9 м²/г для несущеной лиственной полуцеллюлозы, причем основной рост поверхности наблюдается при размоле до 30 °ШР. При этом удаление лигнина из целлюлозы способствует более интенсивному развитию поверхности при размоле.

Для разных волокнистых полуфабрикатов установлены похожие зависимости физико-механических свойств лабораторных образцов и данных по удельной поверхности, изменяющиеся в процессе размола. Основное влияние на изменение структурно-размерных (толщина, объемная масса, межволоконные силы связи) и упругих свойств бумаги при размоле оказывает увеличение содержания микрофибрилл на внешней поверхности волокон.

Теснота корреляции и характер наблюдаемой зависимости зависит от породы древесины, из которой получена целлюлоза, от содержания лигнина в образцах, и от способа сушки. При этом для хвойной целлюлозы теснота взаимосвязи выше, чем для лиственной.

Список литературы

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
2. Комаров В.И., Казаков Я.В., Деркачева О.Ю., Сухов Д.А. Корреляция характеристик структуры стенки волокна и деформативности и прочности образцов сульфатной небеленой целлюлозы, изменяющихся в процессе размола // Лесной журнал. 1998. №1. С. 57–66.
3. Herrington T.M., Petzold J.C. Surface area of papermaking woodpulp used by the British paper industry // Cellulose. 1995. N2. Pp. 83–94.
4. Stone J.E., Scallan A.M., Abrahamson B. Influence of beating on cell wall swelling and internal fibrillation // Svensk Papperstidning. 1968. Vol. 71(19). Pp. 687–694.
5. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
6. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. и др. Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона. Архангельск, 2011. 176 с.
7. Ishisaki M., Naito T. Microscopical Evaluation of External Fibrillation of Mechanical Pulp // 63rd Pulp and Paper Research Conference. Japan TAPPI. Tokyo, Japan, 1996. Pp. 62–65.
8. Retulainen E., Luukko K., Fagerholm K., Pere J., Laine J., Paulapuro H. Papermaking quality of fines from different pulps – the effect of size, shape, and chemical composition // APPITA. 2002. Vol. 55(6). Pp. 457–460.
9. Kang T., Paulapuro H. Effect of External Fibrillation on Paper Strength // Pulp & Paper Canada. 2006. Vol. 107. N7/8. Pp. 51–54.
10. 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 // Физикохимия растительных полимеров: материалы V Международной конференции. Архангельск, 2013. С. 46–50.
11. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы II Международной научно-технологической конференции. Архангельск, 2013. С. 56–63.
12. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размолу полуфабрикатов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. Барнаул, 2014. С. 27–29.
13. Воробьева Т.В., Казаков Я.В., Хромцова Р.Г. Формирование характеристик вязкоупругости целлюлозно-бумажных материалов в процессе сушки // Лесной журнал. 2013. №5. С. 184–192.
14. Дубовый В.К., Гурьев А.В., Казаков Я.В., Комаров В.И. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона: учебное пособие. СПб., 2006. 230 с.
15. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Макаревич Н.А. Технология углеродных адсорбентов. Физико-химический анализ активных углей: учебное пособие к лабораторному практикуму. Архангельск, 2015. 96 с.
16. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М., 2011. 65 с.

17. Манахова Т.Н, Казаков Я.В. Изменение характеристик деформативности сульфатной хвойной небеленой целлюлозы при изменении степени химического и механического воздействия // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №21. С. 38–42.

Поступило в редакцию 7 июня 2017 г.

После переработки 28 декабря 2017 г.

Для цитирования: Лебедев И.В., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. Роль поверхности волокон в развитии бумагообразующих свойств технической целлюлозы в процессе размола // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 207–216. DOI: 10.14258/jcprm.2018022248

Lebedev I.V., Kazakov Y.V. , Chukhchin D.G., Romanenko K.A. THE ROLE OF FIBERS SURFACE IN DEVELOPMENT OF PAPERMAKING PROPERTIES OF TECHNICAL PULP IN THE REFINING PROCESS*

*Northern (Arctic) Federal University, Severnaya Dvina Emb. 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia),
e-mail: j.kazakov@narfu.ru*

The aim of this work was to determine the relationship between the values of the fiber specific surface and papermaking properties of the pulp that are changing in the refining process. Quality data on the status and quantitative data on the value of the fibers specific surface for softwood and hardwood kraft pulp with different lignin content and different degree of refining were obtained. When preparing samples was used technology of cryofixation and freeze-drying the wet laboratory samples. The SEM-images of the cellulose fibers surface in the state such as for the sheet forming, obtained on scanning electron microscope ZEISS "SIGMA VP". The SEM-images shows just noticeable difference in development of the fibers surface in the beating process. This is manifested in an increase in the number of microfibrils on the fiber surface. Quantitative data were obtained on the automatic analyzer of the specific surface magnitude ASAP.

A visually apparent increase of the surface when beating technical cellulose confirmed quantitatively. The value of the specific surface area increased from 2 m²/g for cellulose after the dispergation into pulp of up to 4...6 m²/g after refining up to 60 °SR. Removal of lignin from cellulose promotes more intensive development of the surface during refining.

For different kinds of pulp, similar dependences of physical-mechanical properties (interfiber bonding forces, bulk density, modulus of elasticity) of laboratory samples and specific surface data, which change during refining, are established.

The main influence on the change in the structural-dimensional and elastic properties of paper during refining is exerted by an increase in the content of microfibrils on the outer surface of the fibers. The tightness of the correlation and the nature of the observed dependence depends on the wood species from which the cellulose is derived, on the lignin content of the samples, and on the drying method. For softwood pulp, the tightness of the relationship is higher than for hardwood pulp.

Keywords: plant fibers, softwood pulp, hardwood pulp, specific surface, fibrillation, refining, paper-forming properties.

* Corresponding author.

References

1. Ivanov S.N. *Tekhnologiya bumagi*. [Paper Technology]. Moscow, 2006, 696 p. (in Russ.).
2. Komarov V.I., Kazakov Ia.V., Derkacheva O.Iu., Sukhov D.A. *Lesnoi zhurnal*, 1998, no. 1, pp. 57–66. (in Russ.).
3. Herrington T.M., Petzold J.C. *Cellulose*, 1995, no. 2, pp. 83–94.
4. Stone J.E., Scallan A.M., Abrahamson B. *Svensk Papperstidning*, 1968, vol. 71(19), pp. 687–694.
5. Komarov V.I. *Deformatsiia i razrushenie voloknistykh tselliulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and destruction of fibrous cellulose and paper materials]. Arkhangel'sk, 2002, 440 p. (in Russ.).
6. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I. i dr. *Svoistva tselliuloznykh volokon i ikh vliianie na fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki bumagi i kartona*. [Properties of cellulose fibers and their influence on the physical and mechanical characteristics of paper and paperboard]. Arkhangel'sk, 2011, 176 p. (in Russ.).
7. Ishisaki M., Naito T. *63rd Pulp and Paper Research Conference*, Japan TAPPI, Tokyo, Japan, 1996, pp. 62–65.
8. Retulainen E., Luukko K., Fagerholm K., Pere J., Laine J., Paulapuro H. *APPITA*, 2002, vol. 55(6), pp. 457–460.
9. Kang T., Paulapuro H. *Pulp & Paper Canada*, 2006, vol. 107, no. 7/8, pp. 51–54.
10. Chukhchin D.G., Varakin E.A., Novozhilov E.V., Terent'ev K.Iu., Smirnov E.V., Belykh E.A. *Fizikokhimiia rastitel'nykh polimerov. Materialy V mezhdunarodnoi konferentsii*. [Physicochemistry of plant polymers. Materials of the V international conference]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 46–50. (in Russ.).
11. Kazakov Ia.V., Chukhchin D.G. *Problemy mekhaniki tselliulozno-bumazhnykh materialov: materialy II Mezhdunarodnoi nauchno-tehnologicheskoi konferentsii*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials: materials of the II International Scientific and Technological Conference]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 56–63. (in Russ.).
12. Kazakov Ia.V., Chukhchin D.G., Lebedev I.V. *Novye dostizheniia v khimii i khimicheskoi tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: materialy VI Vserossiiskoi konferentsii*. [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the VI All-Russian Conference]. Barnaul, 2014, pp. 27–29. (in Russ.).
13. Vorob'eva T.V., Kazakov Ia.V., Khromtsova R.G. *Lesnoi zhurnal*, 2013, no. 5, pp. 184–192. (in Russ.).
14. Dubovyi V.K., Gur'ev A.V., Kazakov Ia.V., Komarov V.I. *Laboratornyi praktikum po tekhnologii bumagi i kartona: uchebnoe posobie*. [Laboratory Practice on Paper and Cardboard Technology: A Tutorial]. St. Petersburg, 2006, 230 p. (in Russ.).
15. Beletskaiia M.G., Bogdanovich N.I., Makarevich N.A. *Tekhnologiya uglerodnykh adsorbentov. Fiziko-khimicheskii analiz aktivnykh uglei: uchebnoe posobie k laboratornomu praktikumu*. [Technology of carbon adsorbents. Physico-chemical analysis of active coals: a textbook for laboratory practice]. Arkhangel'sk, 2015, 96 p. (in Russ.).
16. Viacheslavov A.S., Efremova M. *Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbsii gazov*. [Determination of the surface area and porosity of materials by the method of gas sorption]. Moscow, 2011, 65 p. (in Russ.).
17. Manakhova T.N., Kazakov Ia.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 21, pp. 38–42. (in Russ.).

Received June 7, 2017

Revised December 28, 2017

For citing: Lebedev I.V., Kazakov Y.V., Chukhchin D.G., Romanenko K.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 207–216. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018022248