

УДК 676.166:541.12

СВОЙСТВА ПЕРОКСИДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ. 5. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИСТА*

© Р.З. Пен^{1**}, Я.В. Казаков², Н.В. Каретникова¹, И.А. Вишкова¹

¹Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

Пероксидная целлюлоза (получена делигнификацией реакционной смесью «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH–катализатор») и сульфатная целлюлоза из стеблей пшеничной соломы размолоты до 28–30° ШР. Определены деформационные свойства бумажных отливок: модуль упругости, работа деформации, жесткость и продолжительность релаксации при растяжении и др. При одинаковых механических напряжениях лист из соломенной целлюлозы деформируется в большей степени, чем из древесной, а из сульфатной целлюлозы – в большей степени, чем из пероксидной.

Ключевые слова: солома пшеницы, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, целлюлозные волокна.

Введение

Наибольшее значение при оценке потребительских свойств технической целлюлозы, бумаги и картона имеет испытание на растяжение. Получаемые при этом кривые зависимости «нагрузка-удлинение» ($F-\Delta l$) и «напряжение-деформация» ($\sigma-\epsilon$) являются интегральной характеристикой деформационного поведения целлюлозно-бумажных материалов при растяжении.

Анализ зависимости «напряжение-деформация» при статическом нагружении образца бумаги позволяет выделить четыре области действия различных механизмов деформирования и разрушения (рис. 1) [2].

На начальном отрезке (между точками 0 и 1 на кривой) зависимость между напряжением σ и деформацией ϵ линейна. Это область упругого деформирования волокон и межволоконных связей. Точка 1 соответствует пределу упругости σ_1 .

Отрезок между точками 1 и II криволинейный. Считается [2], что это обусловлено извлечением кон-

Пен Роберт Зусьевич – профессор кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, доктор технических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: robertpen@yandex.ru
Казаков Яков Владимирович – заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства, кандидат технических наук, доцент, тел.: (8182) 65-74-82, e-mail: j.kazakov@narfu.ru
Каретникова Наталья Викторовна – доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, кандидат химических наук, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru
Вишкова Ирина Анатольевна – аспирант кафедры целлюлозно-бумажного производства и химических волокон, тел.: (391) 227-37-10; e-mail: Sergeih_VSV@mail.ru

цов неразорванных волокон, длина которых l меньше критического значения $l_{кр}$, из стенок трещин, образовавшихся в структуре листа. Развитие трещин сдерживается более длинными волокнами $l > l_{кр}$, концы которых оказываются закрепленными по разным сторонам трещины (образования такого типа получили название «крейзы» [3]).

В области напряжений, которым соответствует отрезок кривой между точками II и В, происходит выдергивание концов волокон с разрушением межволоконных связей и преодолением сил трения. Сдвиговые касательные напряжения и «крейзование» вызывают пластическую деформацию.

*Предыдущее сообщение см. [1]

** Автор, с которым следует вести переписку

Линейный отрезок между точками В и Р соответствует разрушению межволоконных связей у вершин трещин. Деформация в этой области завершается разрывом испытуемого образца.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы пероксидной и сульфатной целлюлозы из пшеничной соломы и еловой древесины и отливки из них, условия изготовления и характеристики которых приведены в предыдущих сообщениях [1, 6].

Для определения характеристик деформативности отливок при растяжении использовали испытательный комплекс, включающий разрывную машину «Тестсистема 101», персональный компьютер и специальное программное обеспечение [2, 4]. При испытании образцов, нагружаемых с постоянной скоростью, регистрировались зависимости «нагрузка – удлинение». В ходе математической обработки по полученным экспериментальным кривым строились усредненные (по нескольким «параллельным» испытаниям) графики зависимости «напряжение – деформация» и определялись координаты характерных точек (рис. 1): предел упругости (1), эффективная точка (Э), начало пластической деформации (П), начало дополнительной вытяжки (В), разрушение образца (Р). Для каждой характерной точки рассчитывались величины прочностных и деформационных характеристик: напряжение σ , деформация ϵ , текущий модуль упругости E_t , модуль общей деформации $E_{од}$, работа деформации A , жесткость при растяжении S_t , продолжительность релаксации напряжения n [4, 5].

Обсуждение результатов

На рисунке 2 приведены сглаженные и усредненные кривые зависимости «нагрузка – удлинение» для отливок из всех испытанных образцов целлюлозы, на рисунке 3 – зависимости «напряжение – деформация», характеризующие деформационное поведение материала. Различие проявляется в смене порядка кривых 1 и 4 в упругой и замедленно-упругой областях деформирования при переходе от координат «нагрузка – удлинение» к координатам «напряжение – деформация».

Вид растительного сырья существенно влияет на деформационные свойства целлюлозы. При одинаковых механических напряжениях оба образца из соломенной целлюлозы деформируются в большей степени, чем из древесной целлюлозы. Причиной этого, очевидно, является то, что структура отливки из соломенной целлюлозы сформирована из менее длинных, более тонких и более извитых волокон с большим числом изломов, с существенно меньшей грубостью [1, 6], они легче деформируются и снижают жесткость структуры.

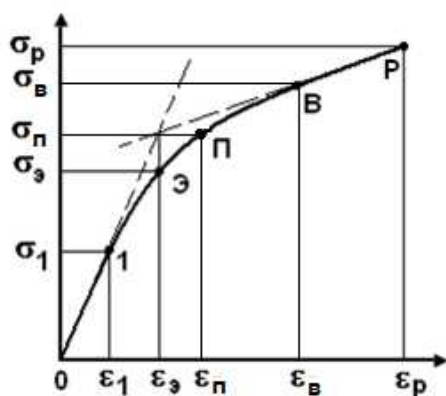


Рис. 1. Схема деформационных состояний бумажного листа при растяжении: ϵ – деформация; σ – напряжение. Характерные точки: 1 – предел упругости; Э – эффективная точка; П – начало пластической деформации; В – начало дополнительной вытяжки; Р – разрушение образца

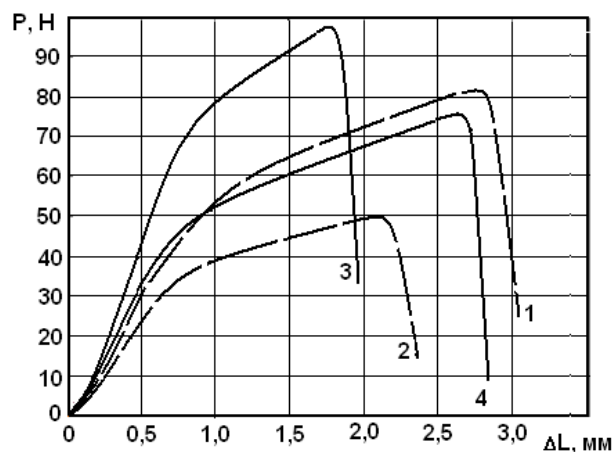


Рис. 2. Зависимости «нагрузка (P) – удлинение (ΔL)»: 1 – пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы; 2 – сульфатная целлюлоза из соломы; 3 – пероксидная целлюлоза из еловой древесины; 4 – сульфатная целлюлоза из древесины

Заметное влияние на обсуждаемые свойства оказывает и способ делигнификации. Кривые деформирования образцов из пероксидной целлюлозы (кривые 1 и 3 на рис. 3) располагаются выше, чем кривые для образцов из сульфатной целлюлозы (кривые 2 и 4 на рис. 3), т.е. отливки из сульфатной целлюлозы более подвержены деформациям, чем отливки из пероксидной целлюлозы. Волокна пероксидной целлюлозы образуют более плотный и тонкий бумажный лист, чем сульфатная целлюлоза (при одинаковой массе 1 м^2) [1]. Упругие и жесткостные свойства бумажного листа в сильной степени определяются межволоконными силами связи. Для пероксидного способа варки характерны более селективная делигнификация и сохранение углеводного комплекса (гемицеллюлоз и низкомолекулярные фракции целлюлозы), который обеспечивает развитие поверхности волокон при размоле, повышение когезионной способности и способности к уплотнению во влажном состоянии.

На рисунках 4–7 представлены результаты более детального анализа изучаемых зависимостей.

В изменении характеристик жесткости структуры – текущего модуля упругости E_t (рис. 4) и модуля общей деформации $E_{од}$ (рис. 5) – просматриваются одинаковые закономерности: по мере увеличения деформации образца они снижаются, т.е. уменьшается жесткость структуры: наибольшие величины обоих модулей у отливок из пероксидной древесной целлюлозы (образец 3), наименьшие – у образцов из сульфатной соломенной целлюлозы (образец 4). Пониженная жесткость волокон соломенной целлюлозы может быть компенсирована переходом от сульфатного к пероксидному способу варки – величины характеристик примерно равны.

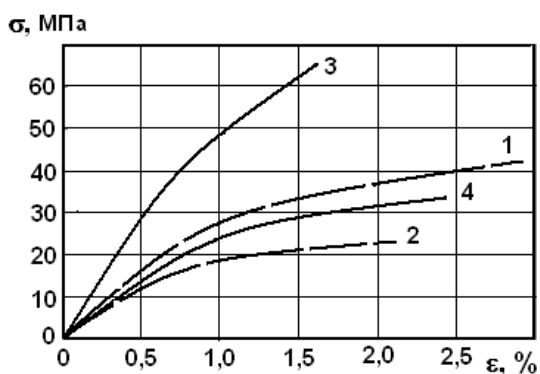


Рис. 3. Зависимости «напряжение (σ) – деформация (ϵ)»; обозначения те же, что на рисунке 2

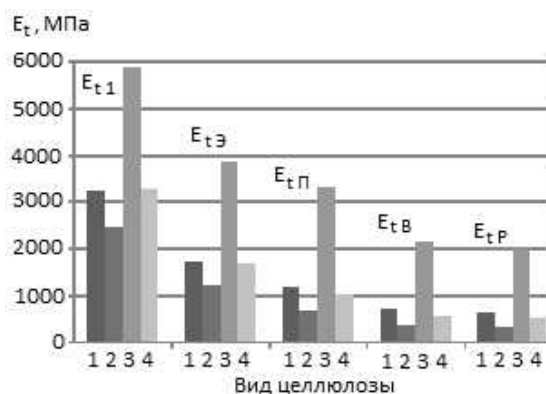


Рис. 4. Текущий модуль упругости E_t (при растяжении) в точках 1, Э, П, В, Р (см. рис. 1). Вид целлюлозы: 1 – пероксидная из соломы; 2 – сульфатная из соломы; 3 – пероксидная из древесины; 4 – сульфатная из древесины

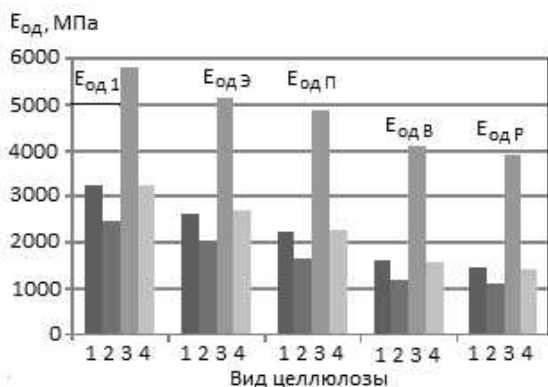


Рис. 5. Модуль общей деформации $E_{од}$ (обозначения вида целлюлозы и характерных точек те же, что на рисунке 4)

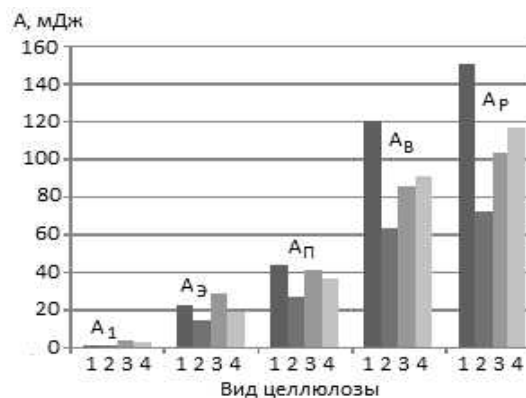


Рис. 6. Работа деформации A (обозначения вида целлюлозы и характерных точек те же, что на рисунке 4)

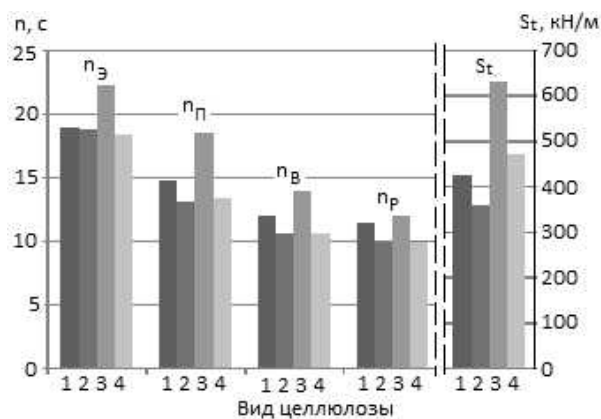


Рис. 7. Продолжительность релаксации n и жесткость при растяжении S_t (обозначения вида целлюлозы и характерных точек те же, что на рисунке 4)

Величина работы деформации A , являясь комплексной характеристикой прочности и растяжимости, характеризует динамическую прочность материала. Ранжирование образцов по этой характеристике меняется при переходе от зоны упругости к зоне предразрушения (рис. 6): при малых деформациях работа больше у отливок из древесной сульфатной целлюлозы, что связано с повышенной жесткостью волокон, а при больших деформациях – у отливок из соломенной пероксидной целлюлозы вследствие повышенной растяжимости структуры из тонких и гибких волокон.

Большое практическое значение имеют релаксационные свойства бумажного листа, так как в условиях эксплуатации материал часто претерпевает многократные деформации. Релаксационные процессы обуславливают гистерезисные явления, которые проявляются в несовпадении кривых «напряжение – деформация», полученных при постепенном увеличении и последующем уменьшении напряжения. После полной разгрузки испытуемый образец не возвращается к своей первоначальной длине, в нем сохраняется остаточная деформация. Наличие гистерезисной петли обычно связывают с пластической деформацией, однако это может быть и следствием релаксационного характера развивающейся деформации [2, с. 91]. Количественной характеристикой этого явления служит продолжительность релаксации напряжения n . Образцы целлюлозы ранжируются по этому показателю во всех характерных точках в том же порядке, что и жесткость при растяжении (рис. 7). Наибольшая продолжительность релаксации характерна для древесной пероксидной целлюлозы. Эта же целлюлоза заметно выделяется среди всех подвергнутых испытанию образцов высокими значениями модулей упругости (рис. 4) и модулей общей деформации (рис. 5).

Заключение

Структура отливки из соломенной целлюлозы формируется из менее длинных, более тонких и более извитых волокон с большим числом изломов, с существенно меньшей толщиной в сравнении с сульфатной целлюлозой. Вследствие этого бумажный лист из соломенной целлюлозы легче деформируется, снижается жесткость его структуры.

Пониженная жесткость волокон соломенной целлюлозы может быть компенсирована переходом от сульфатного к пероксидному способу варки, для которого характерна более селективная делигнификация и сохранение углеводного комплекса, обеспечивающего развитие поверхности волокон при размоле, повышение когезионной способности и способности волокнистой структуры противостоять деформациям.

Список литературы

1. Пен Р.З., Казаков Я.В., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 4. Размол волокнистой массы и прочность листа // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 59–63.
2. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
3. Баргенов Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
4. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник. 2000. № 3. С. 52–62.
5. Казаков Я.В. Практика использования характеристик деформативности для оценки качества бумаги и картона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2011. С. 88–94.
6. Вшивкова И.А., Пен Р.З., Каретникова Н.В. Свойства пероксидной целлюлозы из однолетних растений. 3. Размеры характеристики волокон из пшеничной соломы // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 37–41.

Поступило в редакцию 26 января 2013 г.

После переработки 3 февраля 2013 г.

Pen R.Z.^{1*}, Kazakov Y.V.², Karenikova N.V.¹, Vshivkova I.A.¹ PEROXIDE PULPING PROPERTIES OF ANNUAL PLANTS. 5. DEFORMATION PROPERTIES OF PULP SHEET

¹Siberian State Technological University, Mira st., 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: sibstu@sibstu.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Severnaya Dvina Emb. 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

Peroxide pulp (received by means delignification with reactive mixture «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH–catalyst») and sulfate pulp from stems of wheat straw are beaten to 28–30° SR. Deformation properties of pulp sheet are defined: modulus of elasticity, work of deformation, tension stiffness, relaxation time and others. of Straw pulp sheet is deformed more than wood pulp sheet and from sulphate pulp – under identical mechanical stress.

Keywords: wheat straw, peroxide delignification, pulp of wheat straw

References

1. Pen R.Z., Kazakov Ia.V., Karenikova N.V., Vshivkova I.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 3, pp. 59–63. (in Russ.).
2. Komarov V.I. *Deformatsiia i razrushenie volknistykh tselliulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and fracture of fibrous pulp and paper materials]. Arkhangelsk, 2002, 440 p. (in Russ.).
3. Bartenev G.M. *Prochnost' i mekhanizm razrusheniia polimerov*. [Strength and fracture mechanism of polymers]. Moscow, 1984, 280 p. (in Russ.).
4. Komarov V.I., Kazakov Ia.V. *Lesnoi vestnik*, 2000, no. 3, pp. 52–62. (in Russ.).
5. Kazakov Ia.V. *Problemy mekhaniki tselliulozno-bumazhnykh materialov*. [Problems of pulp and paper materials]. Arkhangelsk, 2011, pp. 88–94. (in Russ.).
6. Vshivkova I.A., Pen R.Z., Karenikova N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 2, pp. 37–41. (in Russ.).

Received January 26, 2013

Revised February 3, 2013

* Corresponding author.

