

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

4 • 2019

СПЕЦИАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул.Ивана Черных, 4

УДК 676.274

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО СРЕЗА МНОГОСЛОЙНОГО КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННОЙ РЕЗКИ

© Н.П. Мидуков^{1*}, В.С. Куров¹, К.Х. Эрматова¹, А.С. Смолин¹, П.А. Сомов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: mnp83@mail.ru

² ООО «TESCAN», Гражданский пр., 11, офис 212, Санкт-Петербург, 195220 (Россия)

В статье представлены результаты исследования поперечного среза двухслойного картона, полученного с помощью технологии ионной резки с дальнейшей обработкой аналитическими программами. Для сравнения представлен срез двухслойного картона, слои которого получены традиционным мокрым и сухим способами. Нижний слой был получен традиционным мокрым способом из макулатуры, преимущественно содержащей гофрокартон, а верхний – из писчей печатной макулатуры, подготовленной сухим способом. При графической обработке и анализе поперечного среза были определены границы слоев, площади областей волокон, фибрилл, наполнителя, пор, а также линии контакта волокон в каждом слое и линии контакта стенок волокна. Разработанный метод позволил разделить протяженности контактов, участвующих в образовании межволоконных связей, а сопоставление данных позволило по-новому объяснить снижение механических показателей картона при подготовке макулатуры сухим способом. Ионный срез картона, в совокупности с использованием графических и расчетных программ, позволил определить площади областей волокон и пустот, что дало возможность количественно оценить и сравнить факторы, определяющие прочность картона за счет расположенных в сечении волокон и их ориентации, а по спектру элементного состава поперечного среза картона оценено содержание наполнителя в слоях и его распределение.

Ключевые слова: ионная резка, поперечный срез картона, электронный микроскоп, волокна, фибриллы, спектральный анализ.

Введение

Принципиальное понимание процессов, происходящих при сочетании сухой и влажной технологии подготовки макулатуры, имеет фундаментальную направленность. В этом контексте необходимо было оценить физические явления, которые возникают при взаимодействии волокон в картоне, полученном из вторичных волокон растительного происхождения при комбинации сухой и влажной технологии подготовки. Для достижения этой цели необходимо было оценить основные фундаментальные факторы, определяющие образование межволоконных сил связей, такие как: совокупность воздействия водородных связей, механических сил сцепления и сил Ван-дер-Ваальса (определение областей с наибольшей вероятностью соединения волокон через гидроксильные группы или за счет соприкосновения поверхностей волокон, находящихся в

Мидуков Николай Петрович – кандидат технических наук, доцент, e-mail: mnp83@mail.ru

Куров Виктор Сергеевич – доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, e-mail: vskurov18@mail.ru

Эрматова Камилла Хамраевна – студент, e-mail: Camilla-12@mail.ru

Смолин Александр Семенович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона, e-mail: smolin@gturp.spb.ru

Сомов Павел Андреевич – инженер по сервисному обслуживанию, e-mail: pavel.somov@tescan.ru

напряженном состоянии); наличие волокнистого материала и его распределение по слоям (выделение области среза волокон, пустот), наличие примесей (определение области мела, его равномерность распределения в слоях). Визуализация и анализ распределения перечисленных областей стали основными задачами исследования. Работа проводилась в рамках госзадания РФ (10.6052.2017/8.9.).

* Автор, с которым следует вести переписку.

Существующие методы на сегодняшний день не позволяют оценить факторы, определяющие связеобразование в волокнистом материале, полученном из макулатуры, которая имеет неопределенный, неоднородный химический состав. Поэтому в ходе научной работы был разработан и опробован инновационный метод оценки поперечного среза многослойного картона, основанный на ионной резке картона с дальнейшей подготовкой образцов к электронной микроскопии с функцией получения панорамных изображений, которые в дальнейшем обрабатывались с использованием современных графических и расчетных компьютерных программ. Современные методы микроскопического анализа позволяют увидеть структуру волокна на поверхности картона. Сложнее исследовать поперечный срез картона, так как волокна при воздействии ножевого инструмента деформируются и меняют форму. Существующие методики подготовки биологических материалов, которые применяются при исследовании целлюлозных волокон, включают: лиофильную сушку; применение микротомы для нарезки тонких образцов; использование реактивов для придания окраски; добавление инертных веществ, заполняющих пространство между волокнами [1].

Очевидно, что такие способы меняют в той или иной степени структуру волокнистого материала и не позволяют оценить реальную физическую картину. В результате меняется расположение волокон и наполнителя, что приводит к недостоверной оценке.

Главными проблемами при микроскопическом исследовании являются сохранение структуры волокнистого материала, которая меняется при подготовке образцов к электронной микроскопии в вакууме и получение качественного поперечного среза картона.

Под руководством профессора Я.В. Казакова проводились исследования целлюлозных материалов с применением метода лиофильной сушки с целью сохранения формы волокон их фибрилляции. Использование этого метода позволило сохранить расположение волокон и фибрилл. Лиофильная сушка эффективно работает при исследовании поверхности волокнистого материала либо волокон в массе [2]. Но лиофильная сушка предполагает применение ножевого режущего инструмента для подготовки картона, что искажает реальную картину взаимного расположения волокон, наполнителя и фибрилл в поперечном срезе. Так как поперечный срез картона, высушенный лиофильно с применением ионной резки без повреждения волокон, будет соответствовать картине «мокрого» картонного полотна, то есть после стадии формования и (или) прессования, то есть до стандартной сушки.

Проблема получения качественного поперечного среза многослойного картона связана с тем, что волокна и фибриллы в картоне жестко не зафиксированы и меняют свое расположение при воздействии ножевого инструмента. Наиболее качественный срез волокнистого материала был получен с помощью стеклянного ножа [3]. Однако даже такой нож предполагает очень плотное расположение волокон между собой во избежание их деформации.

Экспериментальная часть

Метод ионной резки картона, представленный в этой статье, позволил получить поперечный срез, сохранив расположение волокон, а современный электронный микроскоп представил в электронном формате панорамные снимки и карту распределения химических элементов. Качественные панорамные снимки поперечного среза картона позволили использовать новые графические и аналитические программы для количественного определения факторов, определяющих механические и поверхностные характеристики картона. Этот метод на сегодня является принципиально новым и не имеющим аналогов в исследовании микроструктуры многослойного картона. В качестве примера приводится поперечный срез двухслойного картона тест-лайнера, полученного с помощью различных способов (сухого и мокрого).

В одной из предыдущих работ авторов статьи [4] были представлены результаты использования технологии сухой подготовки волокон для производства картона тест-лайнера. В работе была достигнута цель, заключающаяся в определении оптимальной композиции картона, содержащего покровный слой из сухих волокон. Выводы в той работе были сделаны на основании исследований механических характеристик картона с различной дозировкой сухого волокна. Однако в статье не раскрывалось понимание тех явлений, которые определяют изменения в механических показателях картона. Методика получения двухслойного картона, содержащего слой из сухих волокон и описание оборудования для напыления и совмещения слоев, представлены в работе [4]. В отличие от предыдущих работ прикладного характера результаты исследования в этой статье имеют фундаментальную направленность. В работе дается ответ на вопрос, почему технология

сухого диспергирования снижает механические показатели картона. При анализе снимков поперечных срезов картона с использованием различных технологий формируется понимание тех явлений, которые влияют на прочность картона. Рисунок 1 позволяет оценить достоинства метода ионной резки образцов. В отличие от поперечного среза многослойного картона ножевым инструментом (рис. 1А), срез, полученный ионной резкой, позволяет определить области среза волокон, распределение мела на волокнах, фибрилляцию волокон, пористость и границу слоев и области, где волокна контактируют между собой (рис. 1Б).

Метод ионной резки, который был адаптирован на подготовку двухслойного картона к электронной микроскопии, является ключевым инструментом научных исследований. Ионная резка образцов производилась с помощью установки Technoorg Linda SEMPRep2 (модель SC-2100, произведена в Будапеште). Двухслойный картон для исследований был получен по методике, представленной в работах [4–7]. Макулатурная масса и параметры изготовления отливок с дальнейшим определением механических показателей готовились по стандартному методу [8]. В качестве образцов берутся срезы шириной в 10 мм двухслойного тест-лайнера общей массой квадратного метра 60 г. Толщина находилась в диапазоне от 125 до 140 мкм. Соотношение массы квадратного метра покровного и нижнего слоя составляла 50/50%. Для снижения продолжительности резки картона и получения более качественных срезов масса квадратного метра картона была снижена в два раза по отношению к картону тест-лайнера, производимому на сегодняшний день. Содержание мела в покровном слое, согласно методу определения зольности, составило 19 % от массы абсолютно сухого волокнистого материала, а в нижнем слое не превышало 1%.

Подготовленные методом ионной резки образцы напылялись хромом в вакуумной камере. Толщина слоя напыления – 30 нм. Этот слой позволяет обеспечить отток заряда при дальнейшем изучении образца в электронном микроскопе. Подготовленный образец фиксировался на латунной подложке с помощью двухстороннего углеродного скотча и устанавливался в специальный держатель. С помощью двухступенчатого диафрагменного и турбомолекулярного насосов в камере достигается необходимый уровень вакуума для ионной резки. В камере расположены две ионные пушки: одна – используется в режиме травления (пушка «высокой» энергии), другая – в режиме полировки (пушка «низкой» энергии). После подачи рабочего газа (аргона), при приложении напряжения между анодом и катодом, происходит ионизация атомов аргона и под воздействием ускоряющего напряжения ионы вылетают из пушки с соответствующей ускоряющему напряжению энергией и попадают на поверхность образца [9]. Обладая высокой энергией, ионы аргона распыляют материал поверхности. Параметры процесса: продолжительность резки – 1.5 ч, ускоряющее напряжение – 8 кВ.

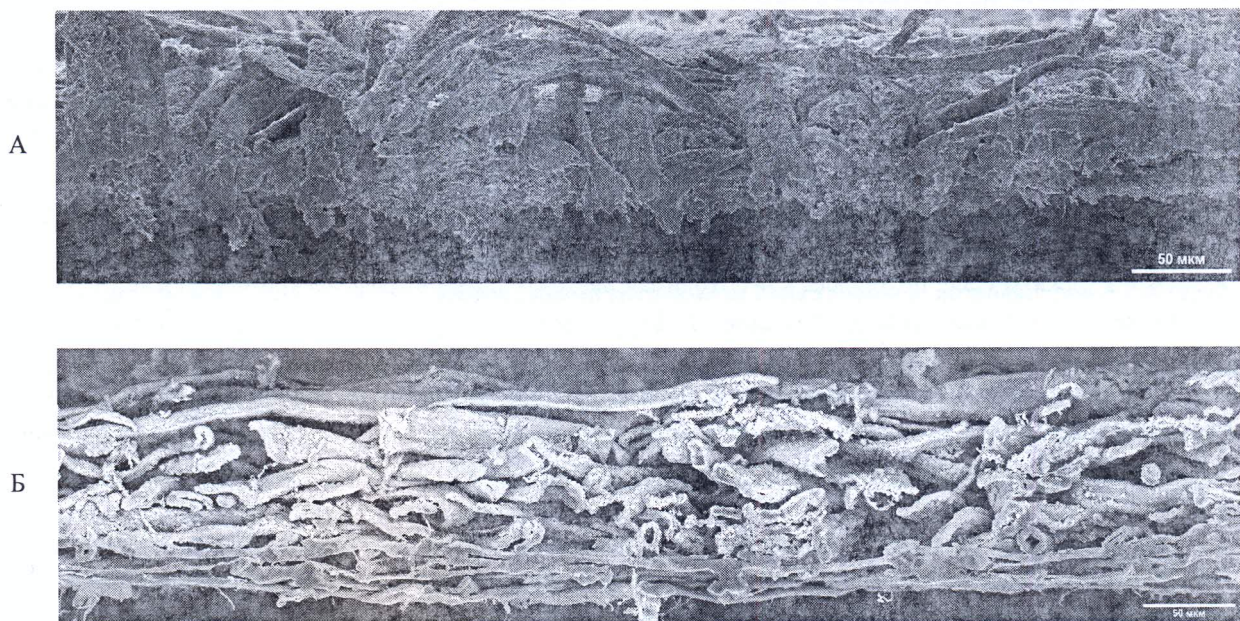


Рис. 1. Изображения поперечных срезов образцов картона полученные с помощью электронного микроскопа: А – сечение, осуществленное ножом; Б – срез, полученный ионной резкой

Визуализация поперечных срезов подготовленных образцов производилась с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMH, производитель – TESCAN (Чешская Республика). Характеристики сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMH следующие: электронная колонна (FEG SEM) с источником электронов на основе катода Шоттки; ускоряющее напряжение 200 В – 30 кВ; ток зонда 2 пА – 200 нА; разрешение – 1.0 нм (при 30 кВ), увеличение – до 1000000; детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE); детектор отраженных электронов (BSE) [10, 11].

При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца происходит генерация различных ответных сигналов, например, возникновение вторичных электронов, отраженных электронов, тормозного и характеристического рентгеновского излучения, сигнала поглощенного тока и т.д. Для регистрации каждого вида сигналов используются разнообразные детекторы, таким образом, исследуются те или иные характеристики образца. Изображение объекта формируется в результате сканирования поверхности образца электронным пучком. Для изучения поперечных срезов картона использовался детектор отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron), так как в этом случае визуализируется контраст по составу образца.

Обсуждение результатов

Электронный микроскоп позволил получить панорамное изображение поперечного среза образца двухслойного картона длиной в 1 мм. Для этого была использована функция сшивки изображений [12, 13], встроенная в программное обеспечение электронного микроскопа, позволяющая охватить большую область среза с высоким разрешением (рис. 2).

В графической программе выделялись области поперечного среза по верхним и нижним границам двухслойного картона (рис. 3). Верхние и нижние границы картона учитывают шероховатость поверхности и строятся с учетом поверхностей срезанных волокон, максимально удаленных от центра двухслойного картона. В областях наибольшей разницы между максимально и минимально удаленными от центра поверхностями волокон линии сглаживаются командой «splain».

Граница слоев проводится по зонам контакта волокон, относящихся к покровному и нижнему слоям. Принадлежность волокон к покровному или нижнему устанавливалась исходя из присутствия мела (по контрасту на BSE изображении и по содержанию кальция на спектрах элементного состава).

Представленный рисунок 3 позволяет оценить, насколько верхний слой отличается по толщине от нижнего при равной массе квадратного метра; кроме того, он дает представление о шероховатости верхнего слоя.

Содержание мела в верхнем покровном слое, сформированном из писчей печатной макулатуры, значительно выше, чем в нижнем, полученном из макулатуры, преимущественно содержащей гофрокартон (рис. 4). За счет этого строилась линия границы слоев, которая также сглаживалась командой «splain». Представленный рисунок 4 показывает, насколько равномерно распределен мел в каждом слое картона.

Для образования межволоконных связей необходим контакт волокон, для чего требовалось выделить первоначально области поперечного среза волокон. Чтобы определить площади областей среза волокон в верхнем и в нижнем слое, подбирались необходимая цветовая гамма в графической программе (по оттенку серого, черного и белого (от 0 до 100 единиц)). По заданным оттенкам определялась область срезанных волокон на панорамном снимке (рис. 5).

Выделенная область закрашивается в черный цвет для дальнейшего упрощения расчета площадей среза волокон. Область выделения срезанных волокон делится на две части, соответствующие покровному и нижнему слоям. Таким образом, получается общая картина, панорамный снимок областей среза волокон в каждом слое.

Аналогичным способом в графической программе производилась проверка области распределения мела по спектру кальция. Мел на BSE изображениях имеет более светлый оттенок по сравнению с волокнами картона. По цветовой гамме, соответствующей выделенной области, программа выделяет в виде отдельного слоя все участки, содержащие мел. Инверсия рисунка по распределению мела проводится с целью упрощения расчета площади мела в поперечном срезе картона (рис. 4).

По аналогии с выделением областей мела и областей среза волокон на панорамном снимке были выделены области фибрилл (рис. 6).

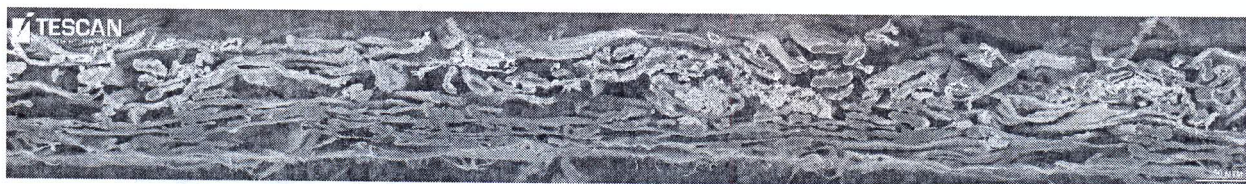


Рис. 2. Панорамный снимок поперечного среза картона общей протяженностью в 1 мм



Рис. 3. Область поперечного среза двухслойного картона



Рис. 4. Распределение мела в поперечном срезе двухслойного картона

Фибриляция волокон значительно повышает прочность картона. Из рисунка 6 следует, что прочность двухслойного картона определяется нижним слоем, который выполнен по традиционной мокрой технологии. Результаты определения механических характеристик картона, полученного с добавлением сухих волокон, были представлены в работе [4].

Еще одним важным фундаментальным фактором, определяющим межслоевую прочность, является наличие водородных связей, сил механического сцепления и сил Ван-дер-Ваальса действующих в совокупности, между контактирующими волокнами. Конечно же, увидеть сами водородные связи на стыке двух волокон и различить, какова доля сил механического сцепления и сил Ван-дер-Ваальса, очень сложно. Если это возможно, то только при более высоких разрешениях (расстояние должно быть около 3 нм [14]), но при этом разрешении не удастся оценить весь панорамный снимок, так как электронный файл будет содержать более 300 терабайт памяти. Современный компьютер не предусмотрен работать с такими объемными файлами, так как потребовалось бы несколько действующих серверов. Разумеется, наличие контакта не позволяет утверждать точно, что, например, водородные связи там присутствуют, однако даже присутствие 0.5–2% [14] соединений, образованных гидроксильными группами на стыке волокон, позволяет получить картон с достаточной прочностью. Разработанный метод, основанный на ионной резке, позволил разделить контакты волокон между собой и контакты стенок внутри волокна, которые на межволоконные связи практически не влияют (рис. 7).

Оставшаяся область поперечного слоя картона после вычета из общей области срезов волокон, фибрилл и мела, по методу исключения, определяет пористость слоев (рис. 8), по которой можно определить, насколько плотно располагаются волокна.



Рис. 5. Области поперечного среза волокон



Рис. 6. Распределение фибрилл в слоях

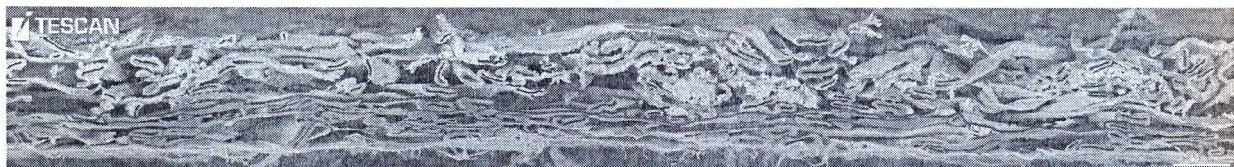


Рис. 7. Линия контакта волокон между собой и линии контакта стенок в волокне



Рис. 8. Пористость картона

Представленные панорамные снимки (рис. 5, 8), соответствующие распределению областей среза волокон и пор, позволяющие оценить неравномерность картона в поперечном срезе. На сегодняшний день равномерность – это показатель, который основан на способности бумажного листа проводить свет. Такой метод широко зарекомендовал себя при контроле качества бумаги и картона, он подробно описан в работе [15]. Согласно мнению ученых из Северного арктического федерального университета (САФУ), занимающихся разработкой программных продуктов для оценки однородности бумажного полотна, можно оценить однородность распределения волокон в поперечном сечении, если есть качественные снимки поперечных срезов в цифровом формате, несмотря на то, что равномерность бумажного полотна оценивается на макроуровне, а поперечный срез оценивается на микроуровне. Важно, чтобы срез был выполнен качественно и охватывал достаточную ширину для определения однородности. Поэтому в работе используется функция сшивки микроснимков для получения панорамы среза двухслойного картона. В данной работе представлен наиболее качественный на сегодняшний день панорамный снимок поперечного среза двухслойного картона тест-лайнера в цифровом формате, полученный методом ионной резки.

Недостатком существующего метода определения равномерности бумажного полотна является то, что есть ограничения по толщине листа: на достоверность результатов в большей степени влияет способность волокон пропускать свет. Кроме того, метод не может учесть разницу между наполнителем или волокном, что важно при использовании макулатуры в качестве сырья, которая содержит примеси. И главное, индекс формования (получаемый в качестве результата определения однородности распределения волокон) не определит, в каком слое многослойного картона располагается уплотнение волокон, какой из слоев более равномерный, в отличие от разработанного авторами метода, основанного на подготовке образцов ионной резкой.

Качественные снимки поперечного среза двухслойного картона позволили количественно оценить некоторые из основных фундаментальных явлений, определяющих механические и поверхностные показатели картона. Количественная оценка фундаментальных факторов основывалась на определении площадей областей с помощью программы IpSquare v5.0 for Windows. Результаты расчета представлены в таблице.

Результаты расчета площади областей, соответствующих мелу фибриллам, пористости и срезу волокон

| п/п | Наименование области | Площадь, мкм ² | | | Площадь, % | | |
|-----|--|---------------------------|-------------|-------------------|----------------|-------------|-------------------|
| | | Покровный слой | Нижний слой | Суммарная площадь | Покровный слой | Нижний слой | Суммарная площадь |
| 1 | Поперечный срез | 61012 | 25104 | 86116 | 71 | 29 | 100 |
| 2 | Срезанные волокна | 10076 | 11854 | 21930 | 11.5 | 14 | 25.5 |
| 3 | Мел | 1250/4499 | 15/35 | 1265/4534 | 1.5 | 0 | 1.5 |
| 4 | Фибриллы | 13/170 | 256/4222 | 269/4392 | 0 | 0.5 | 0.5 |
| 5 | Пористость | 48477 | 12777 | 61254 | 56 | 15 | 71 |
| 6 | Не учтенные программой области (область линии верхней, нижней и средней границы), ошибки графического преобразования | 1196 | 202 | 1398 | 1.3 | 0.2 | 1.5 |

Общая область среза двухслойного картона тест-лайнера массой квадратного метра 60 г, содержащего волокна, подготовленные сухим и мокрым способами, составила 86116 мкм² для образца в 1 мм шириной. Площадь покровного слоя составила 71% от всей площади, а нижнего – 29%. Существенное различие в площади слоев объясняется тем, что при подготовке и формировании волокон покровного слоя сухим способом волокна находились стеклообразном состоянии. Следовательно, они были более скрученными, упругими, поэтому при формировании они неплотно укладывались, об этом свидетельствует высокая пористость покровного слоя в 48477 мкм². Нижний слой картона был получен традиционным мокрым способом, поэтому волокна при контакте с водой находились в высокоэластичном состоянии и плотно укладывались. Свойства целлюлозного материала в высокоэластичном и стеклообразном состоянии были подробно изучены проф. Э.Л. Акимом.

Согласно данным таблицы, плотность расположения волокон была определена по площади пор и составила 12777 мкм². Таким образом, волокна, подготовленные сухим способом, укладываются на 41% хуже, чем при традиционном способе подготовки и формирования волокон. При этом область среза волокон в верхнем и нижнем слое картона отличалась не более чем на 2.5%. Это логично, так как по массе волокна были распределены поровну по слоям. Здесь нужно учесть, что при подготовке сырья для получения покровного слоя берется макулатура писчепечатных видов бумаг, содержащих мел, который тоже входит в значение массы абсолютно сухого волокна. Поэтому при меньшей области срезанных волокон покровный слой будет иметь равное значение массы за счет содержания мела, плотность которого выше плотности целлюлозных волокон.

Разработанный метод позволил количественно оценить области пустот и области среза волокон в слоях. Очевидно, что с повышением доли срезанных волокон повышается прочность картона, в то время как пустоты не определяют механические характеристики. Поэтому механические показатели картона не всегда определяются его толщиной.

Кроме содержания волокон и плотности их укладки, важным показателем, определяющим механические характеристики, является взаимодействие волокон между собой (поверхность контакта). Разработанный метод не позволяет определить поверхность контакта, для этого нужно 3d-изображение. Но в поперечном срезе можно определить протяженность контакта. На рисунке 7 были представлены линии контакта разных волокон (зеленые линии) и стенок одного волокна (фиолетовые линии). Сухой способ формирования значительно сокращает протяженность контакта разных волокон. В поперечном срезе покровного слоя картона практически отсутствуют зеленые линии, характеризующие контакт соседних волокон. Поэтому прочность бумаги или картона, полученных сухим способом, заметно хуже. Именно поэтому сухой способ не нашел применения в целлюлозно-бумажной промышленности, несмотря на очень низкие затраты энергии и воды. Разработанный метод, в отличие от методов, основанных на ИК-спектроскопии или на определении теплоты смачивания при взаимодействии с водой, позволяет оценить межволоконные силы связи по протяженности контактов. Этот новый подход, который может применяться благодаря технологии ионной резки, позволяет исследовать картон, полученный из макулатуры, имеющей неоднородный и неопределенный состав. В то время как перечисленные методы могут применяться только при исследовании определенного состава, одного вида целлюлозы без примесей.

Технология ионной резки позволила получить настолько качественные срезы, что стало возможным увидеть более мелкие фрагменты картона, такие как мел и фибриллы. В таблице представлены два значения, определяющие площадь области фибрилл в слоях: в поперечном срезе (выделено жирным) и в видимой области. Область среза фибрилл в поперечном сечении дает количественную оценку для конкретного поперечного сечения. Безусловно, большей фибрилляции соответствуют волокна, подготовленные традиционным мокрым способом. Площадь области, соответствующей фибриллам в нижнем слое, в сотни раз выше области, соответствующей верхнему слою, особенно это заметно, когда рассматривается видимая область поперечного среза. Фибрилляция волокон имеет большое значение при формировании прочного картона. С повышением количества фибрилл повышается прочность картона. В традиционном способе получения картона макулатурную массу размалывают в воде, удаляя внешнюю стенку волокна [6], что повышает фибрилляцию, а в сухом способе волокна при размоле измельчаются без удаления внешней стенки, поэтому фибриллы остаются не тронутыми в стенке самого волокна. Рисунок 6 и данные таблицы позволяют по-новому оценить фибрилляцию волокон в картоне. В отличие от методов, основанных на морфологическом анализе массы, разработанный метод может дать оценку размерам фибрилл и равномерности их распределения в поперечном срезе готового продукта, картона.

По рисунку 4 можно определить, насколько равномерно распределен в слоях мел, а в таблице представлена количественная оценка содержания мела в слоях. В данной работе двухслойный картон, полученный различными технологиями подготовки, был исследован неслучайно. Сухая подготовка волокна значительно снижает содержание мела, в то время как в традиционном варианте значительная часть мела удаляется с подсеточной водой. Поэтому оставшийся мел в верхнем слое в этой работе служит индикатором, отличающим область покровного от нижнего слоя, что позволило построить границу слоев и разделить верхнюю и нижнюю области. Кроме того, содержание мела и его равномерность распределения влияет на механические показатели картона, поэтому количественное определение мела в образце являлось важной задачей исследования.

Из таблицы следует, что в покровном слое 1.5% из всей области поперечного среза двухслойного картона соответствует мелу, это 1250 мкм² из 86116 мкм². В нижнем слое мела практически не было, так как он был произведен мокрым способом из макулатуры гофрокартона бурого цвета, для производства которого мел практически не используется. В таблице также представлены данные площади видимой области мела. Часть мела из всей видимой области площадью 4534 мкм² относилась к площади пор (4222 мкм² для верхнего слоя), а другая часть – к области мела в данном поперечном сечении (1250 мкм² для верхнего слоя). Разделение видимой области мела от области мела в поперечном сечении производилось двумя способами. Первый – за счет подбора оттенка ярко-белого цвета в программе «Adobe Photoshop Portable» и с дальнейшим определением площади выделенной области в программе IpSquare v5.0 for Windows. В данном варианте мел, соответствующий поперечному срезу, заметно отличается яркостью оттенка белого цвета. Во втором случае использовалось изображение спектра отраженных электронов BSE, на котором мел представлен в голубом цвете. Яркость голубого цвета, соответствующего области мела в поперечном сечении, гораздо выше.

Проверка методики цифровой обработки ионного среза картона осуществлялась по соотношению площади, найденной цифровым методом и площадей, полученных с помощью энергодисперсионного спектрометра (BSE). На представленной карте областей содержащийся кальций соответствует области с высокой концентрацией мела, а областям, содержащим углерод и кислород, соответствует область среза волокон картона (рис. 9).

В программе Adobe Photoshop [16] была подобрана гамма цветов, соответствующая 100 единицам белого, 20 – серого и 5 единицам – черного, затем была произведена «инверсия» белого изображения в черное. В результате получилась картина распределения мела (рис. 9 Б). А с помощью программы IpSquare v5.0 for Windows была определена площадь области голубого цвета, соответствующей области кальция (согласно спектру). Погрешность в результатах не превысила 2.5%.

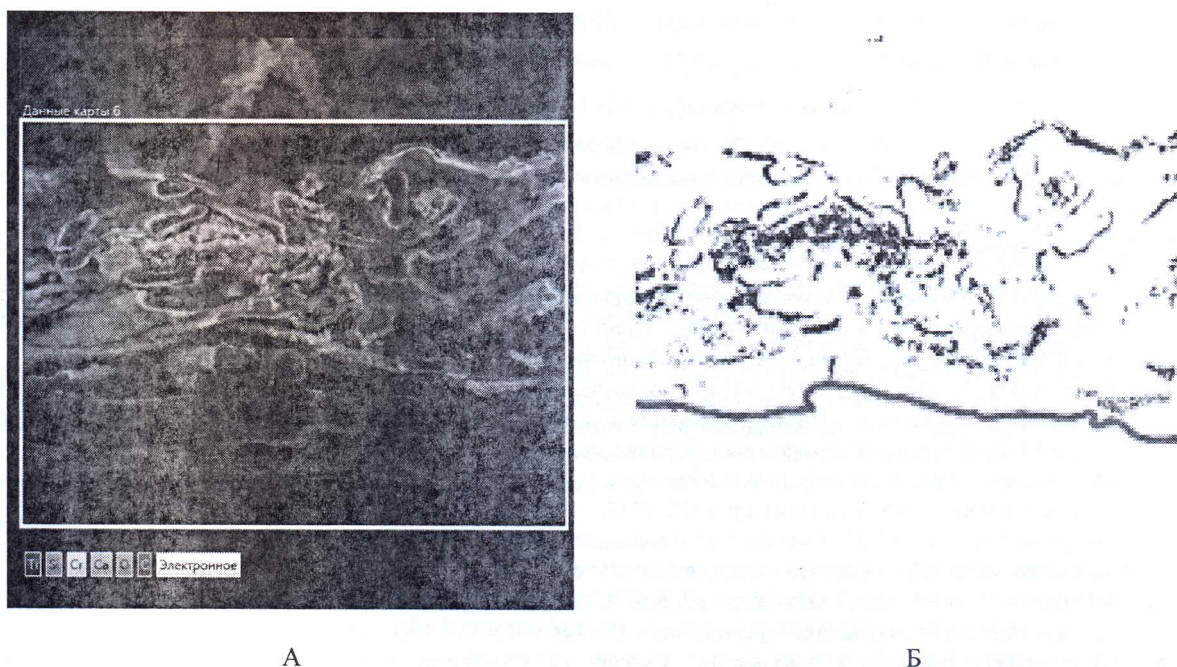


Рис. 9. Сравнение обработки цифрового изображения с картой распределения элементов, полученной с использованием энергодисперсионного спектрометра: А – карта распределения элементов, полученная с использованием энергодисперсионного спектрометра; Б – область мела, полученная обработкой цифрового изображения

Выводы

Разработан новый метод исследования поперечного среза картона, основанный на ионной резке картона с дальнейшим анализом и оценкой с помощью графических и расчетных программ. Представлены возможности и преимущества разработанного метода на примере исследования двухслойного картона, полученного с помощью сухой и мокрой технологии подготовки и формования слоев.

Впервые представлены линии контакта волокон в поперечном срезе картона. Предлагается по протяженности линий контакта оценивать межволоконные силы связи, рассматривая в совокупности доли воздействия водородных связей, механического сцепления волокон и сил Ван-дер-Ваальса. Преимуществом разработанного метода является возможность разделять протяженность контакта, определяющую межволоконные силы связи, а следовательно, механические характеристики картона, от протяженности контакта стенок сплющенного волокна, не влияющих на межволоконные связи. На примере двухслойного картона объясняется отсутствие прочности слоя, подготовленного и сформованного сухим способом.

Установлено, что сухой способ подготовки волокон и формования картона повышает пористость на 41%, при этом площадь области срезанных волокон, подготовленных сухим способом, практически не отличается от области срезанных волокон, подготовленных и сформованных мокрым способом.

Впервые произведена количественная оценка фибрилляции волокон в поперечном сечении картона. Установлено, что фибрилляция волокон в видимой области и в области поперечного среза существенно отличается в слое, подготовленном сухим ($13/170 \text{ мкм}^2$) и мокрым ($256/4222 \text{ мкм}^2$) способами. Фибрилляция волокон является одним из важных факторов образования межволоконных связей, которая была количественно оценена с помощью разработанного метода.

С помощью разработанного метода было показано, насколько равномерно распределен мел в слоях картона (рис. 4), а графические и аналитические программы дали количественную оценку. Было установлено, что в покровном слое, в области, соответствующей поперечному сечению, находится 1250 мкм^2 , в видимой области – 4499 мкм^2 . В нижнем слое, как и следовало ожидать, мела практически не было.

Погрешность метода графического определения областей, поперечного среза картона не превысила 2.5%. Проверка осуществлялась сопоставлением данных обработки цифрового изображения области мела с

данными области мела, представленной на карте распределения элементов, полученной с использованием энергодисперсионного спектрометра.

Авторы статьи благодарят компанию ООО «ТЕСКАН» и сотрудников (ведущего специалиста отдела исследований, к.ф.-м.н. Андрея Александровича Кудрявцева и руководителя отдела продаж Владислава Алексеевича Шентерякова) за помощь в проведении научных исследований.

Список литературы

1. 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-технической конференции. Архангельск, 2013. С. 56–63.
2. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размоле полуфабрикатов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. Барнаул, 2014. С. 27–29.
3. Ma J., Wang Z., Zhou X., Xiao H. Self-reinforced grease-resistant sheets produced by paper treatment with zinc chloride solution // BioRes. 2005. Vol. 10(4). Pp. 8225–8237.
4. Мидуков Н.П., Куров В.С., Смолин А.С. Производство многослойного тест-лайнера с белым слоем. СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2018. 208 с.
5. Midukov N.P., Schrinner T., Grossmann H., Smolin A.S., Kurov V.S. Effect of virgin fiber content on strength and stiffness characteristics of a three-layer testliner // BioRes. 2015. Vol. 10(1). Pp. 1747–1756.
6. Мидуков Н.П., Ефремов Д.С., Куров В.С., Смолин А.С. Сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 279–286. DOI: 10.14258/jcprm.2018033698.
7. Мидуков Н.П., Смолин А.С., Куров В.С., Ефремов Д.С. Производство многослойного картона тест-лайнера с белым слоем в России // XIX международная научно-практическая конференция: Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки. Караваево, 2018. С. 5–6.
8. ISO 5269-2. Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2: Rapid-Köthen method. Geneva, Switzerland, 2004. 8 p.
9. Vasile M.J., Nassar R., Xie J., Guo H. Microfabrication techniques using focused ion beams and emergent applications // Micron. 1999. Vol. 30. Pp. 235–244.
10. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия. М: Мир, 1978. 656 с.
11. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 книгах. Книга 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
12. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р. Микроанализ и растровая электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1985. 392 с.
13. Zhou W., Wang Zh.L. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, Springer Science+Business Media, 2006. 522 p.
14. Кларк Дж. Технология целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1983. 456 с.
15. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2002. 440 с.
16. Adobe Photoshop. Официальный учебный курс / ред. В.И. Обручев. М.: Эксмо-Пресс, 2013. 432 с.
17. Мидуков Н.П., Куров В.С., Смолин А.С., Михайловская А.П., Липин В.А. Межслоевая прочность картона // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2018. №1. С. 63–67.

Поступила в редакцию 27 ноября 2018 г.

После переработки 23 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Для цитирования: Мидуков Н.П., Куров В.С., Эрматова К.Х., Смолин А.С., Сомов П.А. Исследование поперечного среза многослойного картона с использованием технологии ионной резки // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 387–397. DOI: 10.14258/jcprm.2019044628.

Midukov N.P.^{1*}, Kurov V.S.¹, Ermatova K.H.¹, Smolin A.S.¹, Somov P.A.² THE STUDY OF CROSS SECTION OF MULTILAYER CARDBOARD WITH USE OF ION BEAM CUTTING TECHNOLOGY

¹ St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: mnp83@mail.ru

² LLC TESCAN, Grazhdansky prospect, 11, office 212, St. Petersburg, 195220 (Russia)

This scientific article contains results of research the two layers cardboard's cross-section produced by ion beam cutting technology with converting of cross-section image by computer programs. The cross-section of two layers cardboard's which produced by traditional wet method and aerodynamic forming method was presented to compare. The bottom layer was obtained by the traditional wet method from old corrugated cardboard recovered paper and the top layer was obtained by aerodynamic forming method from print recovered paper. The boundary layers, cut fibers, fibrils, additives, porous area, and lines of contact fibers for the each layer and the contact line of the fiber walls were determined with converting and analyzing of cross-section image by computer programs. The developed method made it possible to separate lines of contact fibers which determine the emergence of inter fiber bonds from the contact line of the fiber walls. The comparison of the results allowed explaining in a new way the decrease in mechanical parameters of cardboard during dry preparation of recovered paper. The ion beam cutting technology with converting of cross-section image by computer programs allowed determining cut fibers area and porous area. This made it possible to quantify the effect of fiber distribution factors on the mechanical property of cardboard. The content of the additive (calcium carbonate) and its distribution in layers is estimated by the spectrum of the elemental composition.

Keywords: ion beam cutting, cross section of cardboard, electron microscopy, fibers, fibrils, spectral analysis.

References

1. Kazakov Ya.V., Chukhchin D.G. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Problems of the mechanics of pulp and paper materials: materials of the II International Scientific and Technical Conference]. Arkhangel'sk, 2013, pp. 56–63. (in Russ.).
2. Kazakov Ya.V., Chukhchin D.G., Lebedev I.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy VI Vserossiyskoy konferentsii*. [New advances in chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the VI All-Russian Conference]. Barnaul, 2014, pp. 27–29. (in Russ.).
3. Ma J., Wang Z., Zhou X., Xiao H. *BioRes.*, 2005, vol. 10(4), pp. 8225–8237.
4. Midukov N.P., Kurov V.S., Smolin A.S. *Proizvodstvo mnogosloynnogo test-laynera s belym sloyem*. [Production of a multilayer test liner with a white layer]. St. Petersburg, 2018, 208 p. (in Russ.).
5. Midukov N.P., Schrinner T., Grossmann H., Smolin A.S., Kurov V.S. *BioRes.*, 2015, vol. 10(1), pp. 1747–1756.
6. Midukov N.P., Yefremov D.S., Kurov V.S., Smolin A.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 279–286. DOI: 10.14258/jcpm.2018033698 (in Russ.).
7. Midukov N.P., Smolin A.S., Kurov V.S., Yefremov D.S. *XIX mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya: Proizvodstvo bumagi i kartona dlya gofrotary i upakovki*. [XIX International Scientific and Practical Conference: Production of paper and cardboard for corrugated packaging]. Karavayevo, 2018, pp. 5–6. (in Russ.).
8. *ISO 5269-2. Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2: Rapid-Köthen method*. Geneva, Switzerland, 2004, 8 p.
9. Vasile M.J., Nassar R., Xie J., Guo H. *Micron*, 1999, vol. 30, pp. 235–244.
10. Gouldsteyn Dzh., Yakovitsa Kh. *Prakticheskaya rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya*. [Practical scanning electron microscopy]. Moscow, 1978, 656 p. (in Russ.).
11. Gouldsteyn Dzh., N'yuberi D., Echlin P., Dzhoy D., Fiori CH., Lifshin E. *Rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya i rentgenovskiy mikroanaliz: V 2-kh knigakh. Kniga 1*. [Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: In 2 books. Book 1]. Moscow, 1984, 303 p. (in Russ.).
12. Moris F., Meni L., Tik'sye R. *Mikroanaliz i rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya*. [Microanalysis and scanning electron microscopy]. Moscow, 1985, 392 p. (in Russ.).
13. Zhou W., Wang Zh.L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer Science+Business Media, 2006, 522 p.
14. Klark Dzh. *Tekhnologiya tsellyulozy*. [Cellulose Technology]. Moscow, 1983, 456 p. (in Russ.).
15. Komarov V.I. *Deformatsiya i razrusheniye volknistykh tsellyulozno-bumazhnykh materialov*. [Deformation and fracture of fibrous pulp and paper materials]. Arkhangel'sk, 2002, 440 p. (in Russ.).
16. *Adobe Photoshop. Ofitsial'nyy uchebnyy kurs* [Adobe Photoshop. Official Training Course], ed. V.I. Obruchev. Moscow, 2013, 432 p. (in Russ.).
17. Midukov N.P., Kurov V.S., Smolin A.S., Mikhaylovskaya A.P., Lipin V.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti*, 2018, no. 1, pp. 63–67. (in Russ.).

Received November 27, 2018

Revised April 23, 2019

Accepted April 29, 2019

For citing: Midukov N.P., Kurov V.S., Ermatova K.H., Smolin A.S., Somov P.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 387–397. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2019044628.