ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

Khimicheskie Volokna

Polymers • Fibres • Textiles • Composits

www.khimvol.su

2

2021

УДК 676.1.054.1

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РАВНОМЕРНОСТИ ФОРМОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.П. Мидуков, В.С. Куров*, М.А Литвинов*, Я.В.Казаков***

**Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;*
***Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова*

Количественная оценка равномерности формования макро и микроструктуры во многом объясняет изменение механических показателей волокнистых композиционных материалов. Появление новых технологий оценки микро- и макроструктуры, а именно особых способов подготовки образцов к сканирующей электронной микроскопии, использование современных графических и расчетных программ позволяют получить новые знания в области исследования качества формования таких многослойных композиционных материалов, как бумага и картон. Авторы представляют принципиально новый подход для оценки равномерности формования бумаги и картона. В частности, предлагаемый в работе подход позволит рассмотреть однородность формования в вертикальной плоскости каждого слоя и многослойного материала в целом без ограничений по толщине. Результатами работы являются показатели оценки формования многослойного картона и отдельно взятых его слоев, основанные на равномерности распределения флокул и волокон

Картон или бумага – это многослойный композиционный материал, который состоит из волокон растительного происхождения, наполнителей, проклеивающих веществ, красителей, химикатов для повышения прочности, жесткости, пухлости, удержания волокон и др. Многослойный волокнистый композиционный материал сегодня является основой более 30 % всей упаковки в мире. Кроме того, большинство санитарно-гигиенических видов бумаги также многослойные. В настоящее время бумага и картон производятся из макулатуры и первичных волокнистых полуфабрикатов.

Развитие технологии многослойного формования в последние десятилетия во многом связано с необходимостью повышения механических показателей картона, получаемого из вторичного сырья, поскольку макулатура снижает качество картона, а многослойное формование сохраняет его на необходимом уровне.

В работе [1] предлагаются исследования основных механических характеристик одно-, двух- и трехслойного картона лайнера. Показана эффективность многослойного формования при производстве картона из макулатуры путем оптимального распределения вторичных волокон с низкими бумагообразующими свойствами в различных слоях трехслойного картона. Подобные научные исследования осуществлялись в скандинавских странах, в частности в Королевском технологическом институте в Стокгольме (Швеция). Нортоно и Содерберг [2, 3] представили основные результаты исследований по многослойному формованию бумаги и картона. Особое внимание в их работах уделяется многоканальным напускным устройствам и равномерности распределения волокон в бумажной массе. В Финляндии исследования в этом направлении велись в университете Або Академия. Хегблом-Ангер представил работу по эффективности многослойного формования офисной бумаги в трехканальном напорном ящике [4].

Новейшие разработки в области многослойного формования сегодня принадлежат крупным производителям формующего оборудования, таким как "Voith" (Германия), "Valmet" (Финляндия). Конструкции и эффективность работы устройств многослойного формования, некоторые данные по улучшению показателей качества многослойного картона производители формующего оборудования публиуют в отраслевых журналах. Например, "Voith", "Metso" ("Metso" является частью "Valmet") представили новинки оборудования для многослойного формования бумаги и картона в работах [5-8].

Главной задачей представленных в публикациях конструкций формующих и напускных установок для многослойного формования является повышение или сохранение качества бумаги и картона путем более равномерного распределения волокон. Проблема заключается в склонности бумажной массы образовывать флокулы из волокон, которые в последующем являются причиной неравномерной структуры, а следова-

E-mail: mnp83@mail.ru; e-mail: public@narfu.ru

тельно, снижают механические и печатные характеристики бумаги и картона. В фундаментальных исследованиях по гидродинамике и реологии волокнистой суспензии [9-12] объясняется образование флокул в бумажной массе, создающих неравномерность распределения волокон.

Неравномерность распределения волокон, в том числе размеры флокул и их распределение, оценивается с помощью специальных методов, которые реализуются с помощью высокотехнологичных приборов, оснащенных программным обеспечением. С их помощью устанавливают индекс формования, который рекомендован в международных стандартах как показатель количественной оценки однородности формования бумаги или картона [13].

Известны способы оценки равномерности формования бумаги и картона, в основе которых лежат ультразвуковые (Lorentzen & Wettre TSO-tester) и оптические (PTA-Line Formation Tester) приборы [14, 15]. Эти приборы, а также их программные продукты оперативно и без разрушения бумаги и картона позволяют определить индекс формования [13], однако анализ структуры бумаги осуществляется только в 2D-проекции. Исследователи представили способ 3D визуализации данных равномерности формования офисной бумаги [14]. Была разработана программа PaperForming [15], которая позволила оперативно и качественно анализировать результаты. Однако 3D-проекция – это только визуализация. Несомненно, что для оценки качества однослойного материала, в частности равномерности формования офисной бумаги с массой 1 м^2 до 80 г и более, эти способы [14, 15] – одни из самых современных.

Рассмотренные методы, несмотря на свои преимущества, не позволяют оценить равномерность каждого слоя, чтобы с практической точки зрения ответить на вопрос, какая из линий массоподготовки того или иного слоя отдела производства бумаги или картона приводит к образованию неравномерной структуры. Кроме того, значительная часть беленой бумаги имеет несколько слоев покрытия: до двух слоев мела для придания белизны, барьерный слой каолина. Поэтому даже бумага массой 1 м^2 80 г может обладать высокой оптической плотностью, которая не позволит корректно использовать перечисленные приборы. Проанализированные способы не позволяют оценить качество волокнистого композиционного материала с высокой массой 1 м^2 (тепло-, электроизоляционные виды бумаги, коробочный картон, литая тара, строительные материалы и т. д.). Существующие механизмы оценки требуют не только совершенства, но и нового подхода к решению поставленных вопросов.

Необходимо использовать существующий, безусловно ценный, опыт предыдущих исследователей, но при этом не ограничиваться приборами, которые уже разработаны для оценки формования бумаги и картона. Использование современных цифровых технологий позволяет разработать новые представления о равномерности формования многослойных волокнистых композиционных материалов, что является целью настоящих исследований.

Для получения многослойного композиционного материала использовали макулатуру из гофрокартона и офисной бумаги. Макулатурную массу подготавливали в соответствии с международными стандартами. Размол макулатурной массы осуществляли по стандарту DIN-54360 [16]. Из подготовленной макулатуры формовали многослойные отливки на листоотливном аппарате согласно ISO 5269-2 [17]. При формовании модели многослойного картона в 2 слоя до 120 г/м^2, масса 1 м^2 каждого слоя составляла 30 г.

Поперечный срез многослойного картона подвергали ионному травлению с помощью установки СЭМ SEMPrep2 (модель SC-2100, изготовитель Technoorg Linda Ltd.Co. H-1044, Будапешт) [18, 19]. Визуализацию поперечных срезов подготовленных образцов проводили с помощью электронного микроскопа компании Tescan Mira3 LMH (Чешская республика). Характеристики этого микроскопа следующие: электронная колонна (FEG SEM) с источником электронов на основе катода Шоттки, ускоряющее напряжение 200 В – 30 кВ, ток зонда 2 – 200 нА, разрешение 1.0 нм (при 30 кВ), увеличение до 1 000 000, детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE) [20, 21].

Для оценки равномерности распределения срезов волокон использовали программу Adobe Photoshop, AutoCAD, Excel, с помощью которой устанавливали центры масс областей срезов, их площади и длину отрезков соединяющих центры областей срезов волокон, а также строили гистограммы равномерности распределения волокон и срезов.

Важным результатом, на котором основан новый подход к определению равномерности распределения волокон и флокул, является поперечный срез многослойного картона большой протяженностью (рис.1 и 2). Для этого была

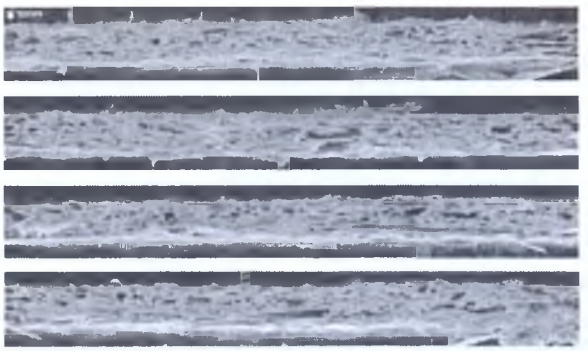

Рис. 1. Поперечный срез двухслойного картона протяженностью 3.5 мм.

Рис. 2. Выделенные области волокнистого материала в поперечном срезе двухслойного картона протяженностью 3.5 мм:

использована технология ионной резки, которая ранее применялась в исследовании металлов и минералов. Адаптированные к волокнистому материалу растительного происхождения режимы ионной резки позволили получить картину поперечного среза высокого качества, которой не было в мировой практике исследований микроструктуры бумаги и картона [22].

Равномерность формования в существующих методах основана на том, что размеры флокул (сгустков волокон) делятся на классы по размерам 1, 2, 3, 6, 10, 16 мм. Безусловно, эти размеры оценивают макроструктуру листа в вертикальной плоскости. В случае с поперечным срезом толщина листа бумаги или картона лайнера не превышает 0.5 мм. В большинстве случаев производится многослойный картон лайнер массой 100 – 150 г/м^2, который обладает толщиной примерно в 200 мкм.

Области, в которых сконцентрированы волокна (флокулы), выделялись отдельно. Одним из важных и новых результатов исследования является распределение флокул в поперечном срезе слоев (рис. 3) и в многослойном картоне.

Размеры флокул при производстве бумаги и картона постоянно меняются. На стадии подготовки массы флокула рассматривается как 3D-

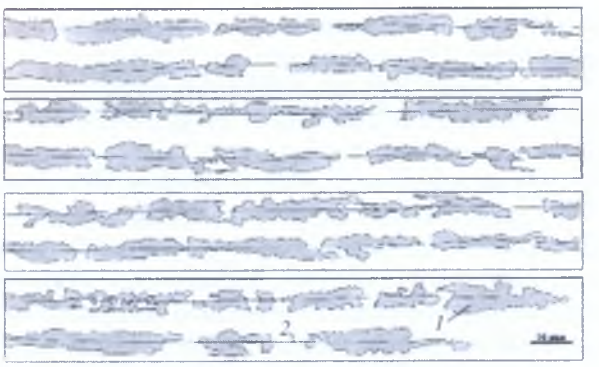

Рис. 3. Равномерность распределения флокул в каждом слое в отдельности:
1– флокула; *2* – отрезок, соединяющий центр флокулы.

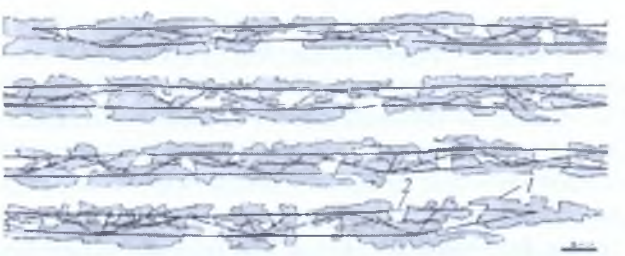

Рис. 4. Равномерность распределения флокул в двухслойном картоне:
1– флокула; *2* – отрезок, соединяющий центр флокулы.

тело с эквивалентным диаметром, который находится в широких пределах – от сотни микрон до десятка миллиметров в зависимости от гидродинамического режима, природы волокон, степени помола, морфологических характеристик и т. д. После напуска бумажной массы по мере удаления воды под сетку флокулы начинают сжиматься по вертикали и расширяться по горизонтали. После прессовой и сушильной части бумагоделательной или картоноделательной машины флокула сжимается настолько, что ее размер не превышает толщины слоя многослойного картона 50 – 150 мкм (в зависимости от массы 1 м^2 слоя).

Согласно анализу поперечного среза протяженностью 3.5 мм (рис. 4), полученного методом ионной резки, протяженность шага флокул и пустот колеблется в среднем от 100 до 175 мкм. В работе исследуемая область взята с запасом в 2 раза, поэтому протяженность снимков для исследований составляла 350 мкм (рис. 5).

Такая протяженность берется для удобства восприятия и связана с ограничениями публикации. Вследствие образования флокул, возникает неравномерность распределения волокон, которая оценивалась по анализу отрезков, соединяю-

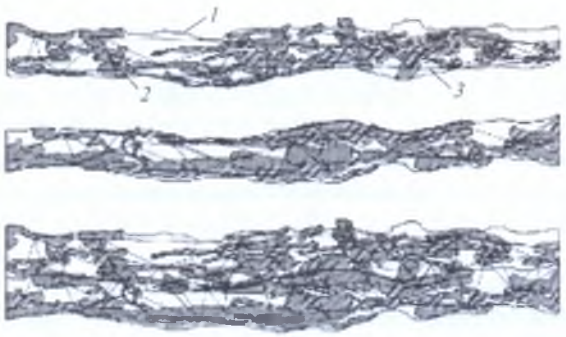

Рис. 5. Области среза и принцип оценки равномерности распределения волокон на участке в 350 мкм:
1 – граница (профиль) слоя; *2* – поперечный срез волокна; *3* – отрезок, соединяющий центр среза волокна.

щих центры областей срезов волокон в поперечном сечении картона. Количество слоев, так же, как и флокулы, влияет на равномерность распределения волокон в поперечном сечении картона.

На рис. 5 представлен принцип соединения отрезками центров областей среза в слоях картона отдельно и в двухслойном картоне в целом. Важным условием при соединении центров линий было отсутствие пересекающихся отрезков.

Равномерность распределения волокон оценивается удаленностью областей среза друг от друга. Согласно методу, центры срезанных волокнистых материалов соединяются отрезками, и по их размерам строятся диаграммы. На рис.5 показан принцип определения равномерности распределения среза волокон в поперечном сечении в каждом слое и двухслойном картоне, а на рис.6 представлены диаграммы равномерности распределения срезов волокон в поперечном сечении для верхнего, нижнего слоев и двухслойного картона.

Наиболее равномерно области среза волокон распределены в покровном слое (рис. 6, *а*). Среднее значение пяти максимальных отрезков, со-

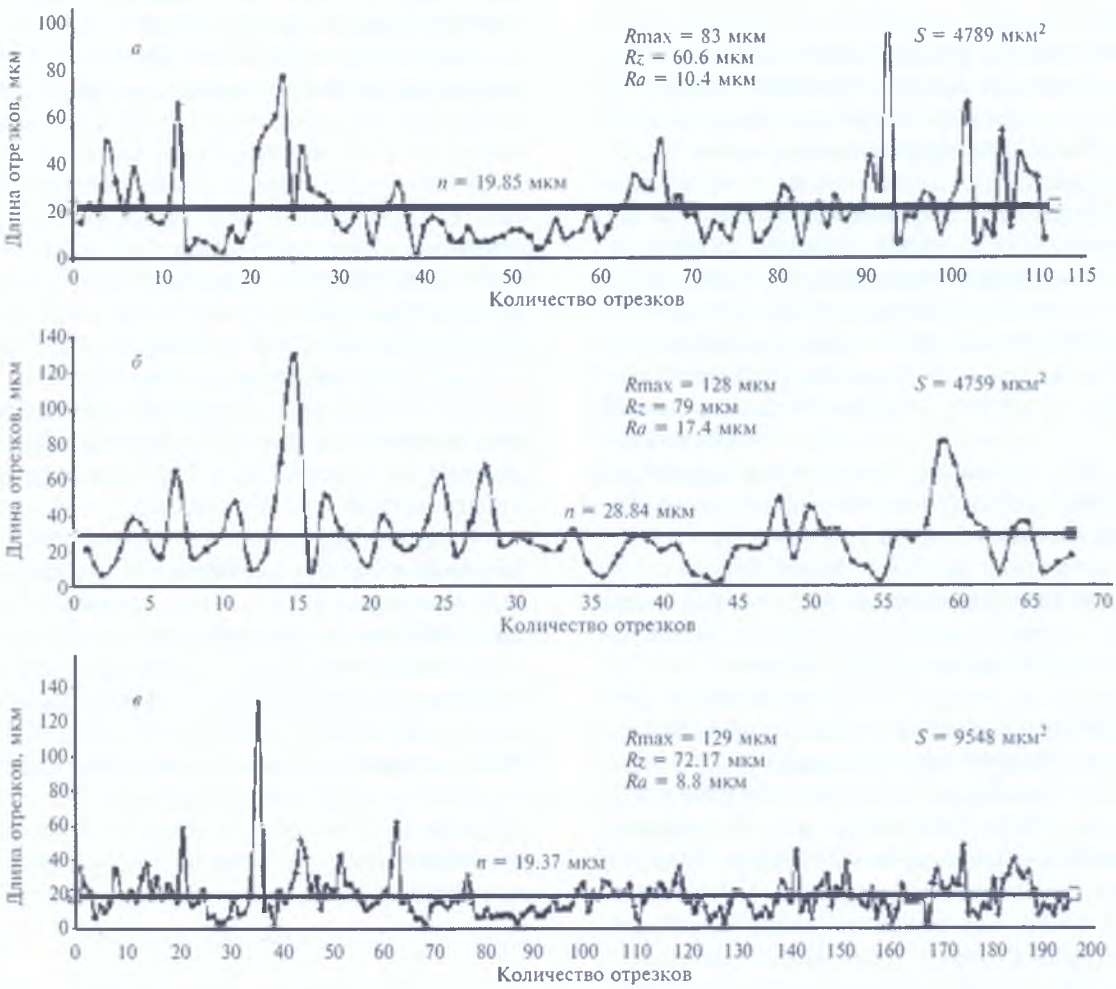

Рис. 6. Равномерность распределения сгустков волокон:
а – покровный слой; *б* – нижний слой; *в* – двухслойный картон; *R*max – максимальное значение отрезка, соединяющего центры областей срезов; *Rz* – среднее значение пяти отрезков, соединяющих максимальные отклонения центров областей срезов; *Ra* – среднее отклонение отрезков, соединяющих центры областей срезов.

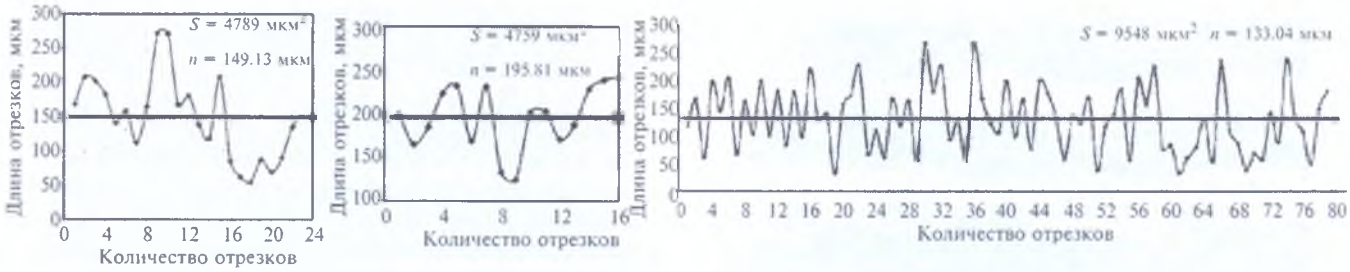

Рис. 7. Оценка равномерности распределения флокул в поперечном сечении:
а – покровного слоя, *б* – нижнего слоя; *в* – двухслойного картона.

единяющих центры масс, равно 63 мкм. Нижний слой был сформован хуже (рис. 6, *б*), имел показатель однородности по пяти максимально удаленным центрам областей срезов волокон ниже 72 мкм. Однако совмещение двух слоев позволяет получить равномерность в 66 мкм, что свидетельствует об улучшении равномерности картона в целом.

На рис.5 можно выделить области повторяющегося уменьшения и увеличения расстояний между срезами волокон. Диаграммы представляют собой линии «тренда» равномерности распределения линий контактов, преобразованных путем линейной фильтрации по двум точкам в программе Microsoft Excel. Цикличность снижения и повышения удаленности срезов волокон связана со склонностью волокон объединяться в флокулы. На месте флокул волокна расположены плотно друг к другу, и расстояние от одной контактирующей зоны до другой небольшое. За пределами области, соответствующей флокуле, находится область низкой концентрации волокнистого материала. Наиболее отчетливо это явление характеризуется линией для нижнего слоя картона, которая соответствует технологии подготовки макулатуры МС-5Б.

Равномерность распределения волокон повышается за счет увеличения количества слоев. На рис. 6, *в* представлена диаграмма распределения волокон в двухслойном картоне.

Из диаграмм видно, что совмещение двух слоев снижает среднее значение отрезков, соединяюших области среза волокон до 8.8 мкм, несмотря на повышение в 2 раза области поперечного среза. Этот эффект вызван повышением количества отрезков, соединяющих центры срезов волокон с малым значением. Это свидетельствует о том, что волокон, располагающихся близко друг к другу, становиться больше и во многом объясняет повышение равномерности распределения волокон при двухслойном формовании. Среднее значение отрезков, соединяющих центры областей срезов также уменьшилось до 19.37 мкм, что значительно меньше этого же параметра для нижнего слоя (28.84 мкм). С практической точки зрения, представленная диаграмма может указать на область поперечного сечения, в котором, наиболее возможно разрушение материала при растяжении или продавливании. Эта область, вероятнее всего, будет соответствовать области с максимальным отклонением центров срезов.

Для оценки равномерности формования необходимо рассматривать по аналогии и области сгустков волокон. Распределение сгустков волокон в исследуемой области 3.5 мм существенно меняется. Среднее значение отрезков, соединяющих центры областей, для покровного слоя составляет 149 мкм, для нижнего слоя 196 мкм, а для двухслойного картона этот показатель уменьшился до 133 мкм. Среднее значение удаленности сгустков снизилось, следовательно, однородность распределения сгустков волокон в двухслойном картоне выше, так как количество отрезков составило 79 в отличие от 23 и 16 отрезков для покровного и нижнего слоев.

Из диаграмм видно, что количество отрезков, соединяющих центры областей срезов, увеличилось примерно в 3.5 и 5 раз, несмотря на то, что общая область среза двухслойного картона (9548 мкм^2) не отличается более чем в 2.5 раза от области среза отдельно взятого покровного и нижнего слоев (4789 и 4759 мкм^2) . Это связано с тем, что для двухслойного картона доля небольших по протяженности отрезков составляет 25 единиц, а в покровном слое их 5, в нижнем 0, т. е. близко расположенных сгустков волокон в двухслойном картоне становиться намного больше.

– На основании критического анализа современных источников информации по оценке формования многослойных волокнистых композиционных материалов установлено, что на сегодняшний день не существу-

ет методов, позволяющих оценить качество формования отдельного слоя в многослойном материале. Использование метода оценки индекса формования ограничено толщиной бумаги и картона.

– Основным результатом работы является новый метод оценки равномерности формования, в основе которого лежит исследование поперечного среза многослойного картона, полученного методом ионной резки.

– Сканирующая электронная микроскопия в сочетании с ионной резкой позволили получить изображения поперечного среза высокого качества, а графические программы оценили количественно равномерность формования, так как позволили исследовать равномерность распределения волокон и флокул в поперечных сечениях.

– Количественно установлено, что равномерность распределения волокон повышается при объединении верхнего и нижнего слоев картона. В отдельности для каждого слоя среднее значение отрезков, соединяющих центры срезов волокон или флокул, выше, чем для двухслойного картона в целом, что во многом объясняет равномерность формования двухслойного картона по сравнению с однослойным при равной массе квадратного метра.

Библиографический список

1. *Аксельрод Г.З., Смолин А.С.* Технология формования бумаги и картона. - М.: Лесная пром–сть, 1984. – 121 с.
2. *Norman B., Sqderberg D.* Overview of Forming Literature, 1990-2000. / In the science of papermaking, Trans. of the XIIth Fund. Res. Symp. Oxford. 2001. (C.F. Baker, ed.). – P. 431–558. FRC, Manchester, 2018.
3. *Sqderberg D., Lucisano M.* Aq-vanes: a new technology for stratified forming. /57th ATIP Conference bourdeax exhibition center – October 19-21, 2004 – STFI – Stockholm (Sweden). – 12 p.
4. *Hdggblom-Ahnger U.* //Tappi J. 1999. V. 82. № 6. – P. 181-187.
5. Конструкция вакуум-формера компании Voith (Float Lipformer type S). URL: http://www.voith.com/en/Produktblatt_FloutLip_en.pdf (дата обращения 15.04.2017).
6. *Moser H., Schmidt-Rohr V. e. a.* // Twogether. 2000. № 10. – P. 17-21.
7. *Risenberg H.* // Twogether. 2005. № 19. – P. 36-39.
8. Трехканальный напорный ящик компании «Metso» URL: http://www. metso.com (дата обращения 19.04.2017).
9. *Терентьев О.А.* Массопадача и равномерность бумажного полотна. – Л.: Лесн. пром-сть, 1986. – 264 с.
10. *Куров В.С., Тихонов Ю.А.* Гидродинамика процессов массоподачи на бумагоделательную машину. – СПб.: Изд. Политехнич. ун-та, 2010. – 264 с.
11. *Eckhart R., Trimmel M., Bauer W.* Experimental investigation of the influence of fibre morphology on the interrelation of flocculation and network strength. In Advances in Pulp and Paper Research, Cambridge 2013, Trans. of the XVth Fund. Res. Symp. Cambridge, 2013, (S.J. I'Anson ed.). – P. 511–520. FRC, Manchester, 2018. DOI: 10.15376/frc.2013.1.511.
12. *Huber P., Carre B., Petit-Conil M.* //BioResourses. 2008. V. 3. № 4. – P. 1218-1227.
13. *Беляев О.С., Казаков Я.В.* //Изв. вузов. Лесн. журн. 2016. № 3. – С. 157–170. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.3.157
14. *Абрамова В.В., Гурьев А.В.* //Изв. вузов. Лесн. журн. 2017. № 4. – С. 172–186. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.4.1722.
15. *Рудалев А.В., Попов А.И. и др.* Программа для визуализации и анализа равномерности формования макроструктуры бумаги и картона (PaperForming). Свид. о гос. регистрации № 2013619551. Дата регистр.: 09.10.2013.
16. DIN-54360 Testing of Pulp; Laboratory Beating of Pulp with the Jokro Mill. German. 1977. – 4 p.
17. ISO 5269-2. Pulps-Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2. Rapid-Kuthen method. // International Organization of Standardization. Geneva, Switzerland. 2004. – 8 p.
18. *Vasile, M. J., Nassar R. e. a.* // Micron. 1999. V. 30. – P. 235-244.
19. *Radi Zs., Havancsak K.,. Kalacska Sz,* Surface polishing and slope cutting by parallel Arion beam for high-resolution EBSD measurements. // Baris Technoorg Linda // Ltd, Eotvos Lorand university, Faculty of science, 22 April // Intern. Conf. on Nanoscience a. Nanotechnol. Adelaide, SA. 2014.
20. TESCAN MIRA3 URL: microscope/ www.tescan.com/en-us/technology/sem/mra3.
21. TESCAN MIRA3 microscope. Download Brochure. URL: www.tescan-uk.com/tecnology/sem/mira3.
22. *Мидуков Н.П., Куров В.С. др.* Пат. РФ № 2723972. Способ подготовки поперечного среза для контроля параметров целлюлозосодержащего материала. Опубл. 18.06.2020. Бюл. № 17.