

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 676.1.054.1

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ФОРМОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПО МИКРОСТРУКТУРЕ ПОПЕРЕЧНОГО СРЕЗА

В.С. Куров, Н.П. Мидуков

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Индекс формования многослойных волокнистых композиционных материалов, в частности бумаги и картона, является важным показателем оценки качества продукции, позволяющим определить уровень совершенства технологии подготовки массы, работы формующего оборудования, а также фиксирует качество сырья. Основными недостатками существующих методов определения индекса формования являются невозможность оценки равномерности формования каждого слоя в отдельности и ограничение приборов для испытания материалов большой толщины. Эти недостатки могут быть устранены предложенным способом анализа микроструктуры поперечного среза многослойного волокнистого композиционного материала. Согласно предложенному методу, качество формования оценивается по показателю, обратно пропорциональному индексу просвета, и является результатом статистического анализа распределения размеров флокул (сгустков волокон) в вертикальной плоскости поперечного сечения каждого слоя и картона в целом. Диаграммы равномерности распределения размеров флокул в вертикальной плоскости, по аналогии с диаграммами распределения яркости проходящего света через волокнистый материал, позволяют оценить качество формования каждого слоя в отдельности и всего картона в целом.

Одним из возможных направлений применения волокнистого композиционного материала является упаковка товаров народного потребления. Для придания различных потребительских свойств упаковка (картон) производится многослойной. К верхнему слою предъявляются высокие требования, определяющие качество поверхности: шероховатость, белизна, печатные свойства. Нижний слой должен обеспечить прочность и жесткость картона. Если картон трехслойный, то средний слой часто выполняет функцию барьера для влаги и заполняется волокнами низкого качества, что позволяет снизить себестоимость материала при сохранении механических характеристик [1]. Перечисленные свойства во многом определяются равномерностью распределения волокон, которая оценивается индексом формования, рекомендованным в международных стандартах как показатель количественной оценки однородности бумаги или картона [2, 3]. Эти методы предполагают использование приборов ультразвукового (Lorentzen & Wettre TSO-tester) и оптического (PTA-Line Formation Tester) определения индекса формования [3, 4]. Приборы оснащены программой для обработки данных и представления результатов в виде диаграммы распределения интенсивности прохождения ультразвука или света, по которой определяется индекс формования. Перечисленные методы [3, 4] широко исполь-

зуются для определения индекса формования офисной бумаги (однослойной и тонкой) без мелованного покрытия или многослойного картона-лайнера массой 1 м^2 не более 150 г. В отличие от ультразвука и света, β - или γ -лучи обладают большей проникающей способностью, следовательно, позволяют исследовать образцы большей толщины. На основе этих методов разработан стандарт определения индекса формования, описанный в работе [5].

Основным недостатком перечисленных способов определения индекса формования является невозможность оценивать качество формования каждого слоя многослойного картона. Оптические, ультразвуковые и другие методы определяют только качество формования всего картона. Но картон или бумага в основном являются многослойными материалами, и определение качества формования каждого слоя имеет важное практическое значение, поскольку подготовка сырья для каждого слоя осуществляется отдельными линиями массоподготовки, включающими десятки аппаратов (для очистки, перемешивания, сортирования, перекачивания массы и формования слоя волокнистого материала), трубопроводы, бассейны, а также систему подачи химикатов и автоматизации производства. Кроме того, каждый слой производится из различных видов сырья [6–8].

Оценка качества формования каждого слоя многослойного картона позволяет установить несовершенство или сбой в работе линии массо-

подготовки определенного слоя, а также может констатировать снижение качества одного из многих видов поставляемого сырья.

Для решения этих важных практических задач недостаточно оценивать индекс формования по распределению яркости света или ультразвуковых волн через горизонтальную плоскость материала. В данном случае необходимо также оценить качество формования по поперечному сечению многослойного картона. При этом важно, чтобы качество изображения поперечного сечения было высоким и достаточным для того, чтобы выделить границы слоев в поперечном сечении и установить области срезов волокон.

Объектом исследования являлся двухслойный волокнистый композиционный материал (картон), который был подготовлен из макулатуры различного вида сырья. Для получения верхнего (покровного слоя) использовалась макулатура офисных видов бумаг, которая в основном состоит из сульфатной белой целлюлозы лиственных и хвойных пород древесины. Волокна этой макулатуры прошли кислородную отбелку. При производстве офисной бумаги в массу добавляют мел (примерно 15 % от массы сухого волокна), который содержится в макулатуре, но при последующих циклах ее использования мел вымывается, а затем оседает в циклонных аппаратах. Другие добавки (проклеивающие, удерживающие, чернила, флокулянты) содержатся в офисной макулатуре в малых количествах (всего не более 3-5 %), поэтому существенного влияния на качество сырья не оказывают [9].

Нижний слой картона существенно отличается от верхнего по составу. Сырьем для нижнего слоя является макулатура преимущественно из гофрокартона, которая содержит в составе волокна хвойных пород древесины, полученных сульфатным способом. Поскольку высоких требований к белизне нижнего слоя не предъявляется, волокна не подвергаются отбелке. Как правило, первичные волокна небеленой сульфатной целлюлозы хвойных пород древесины имеют большую длину (2-2.5 мм), в макулатуре этот показатель снижается до 1.5 мм [10, 11]. Разница в средней длине волокна между волокнами нижнего и верхнего слоев в 0.5-1 мм отражается на микроструктуре поперечного среза. Это различие позволяет выделить границу раздела слоев, по которой в последующем можно оценить индекс формования каждого слоя. Более точный метод определения границы слоев основан на оценке содержания лигнина, которого в небеленой хвойной целлюлозе (в нижнем слое) содержится до 15-20 %. Лигнин окрашивает волокна в красный цвет при взаимодействии с реактивом [12]. Однако изоб-

ражения волокон, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, черно-белые. Кроме того, взаимодействие волокон с реактивом связано с изменением геометрии микроструктуры, так как при контакте с водным раствором реактива волокна из напряженного (стеклообразного) состояния переходят в релаксационное (высокоэластическое) [13]. По этим причинам определение границы слоев осуществлялось по различию в геометрии микроструктуры волокнистого материала. Следует отметить, что известны изобретения в виде модулей электронных микроскопов, которые фиксируют не только химические элементы испытываемых образцов, но и структурный состав, что позволит в дальнейшем картировать микроструктуру поперечного среза по лигнину, целлюлозе, крахмалу и другим химическим соединениям [14].

Подготовка сырья и формование отливок осуществлялись по международным стандартам. В лаборатории Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна были смоделированы все стадии процесса подготовки массы и формования многослойного картона на производстве. Подробное описание процессов роспуска, размола, грубой и тонкой очистки макулатуры, а также формования, прессования и сушки многослойного картона представлены в работе [15], посвященной исследованию физико-механических свойств двух- и трехслойного картона тест-лайнера.

Поперечный срез многослойного картона получен ионным травлением с помощью установки СЭМ SEMPRep2 (модель SC-2100, изготовитель Technoorg Linda Ltd.Co. Н-1044, Будапешт). Затем с помощью электронного микроскопа компании TESCAN MIRA3 LMN (Чешская республика) формировались изображения поперечного среза, которые в последующем обрабатывались с помощью графических программ Adobe Photoshop, AutoCAD. Подробное описание режимов ионного травления для получения поперечного среза высокого качества представлены в патенте [16], а примеры анализа геометрических показателей микроструктуры поперечного среза – в публикации [17].

Разработанный метод получения поперечного среза многослойного картона ионной резкой и его оценка с помощью графических и расчетных программ позволяют оценить равномерность распределения флокул в поперечном сечении. Для примера использовались изображения поперечного среза многослойного картона высокого качества (рис. 1) и большой протяженности (рис. 2). На рис. 1 и 2 представлены фрагменты поперечных срезов протяженностью в 3.5 мм.



Рис. 1. Фрагмент изображения поперечного среза для двухслойного тест-лайнера в высоком разрешении. Толщина не более 150 мкм, продолжительность резки 2 ч, энергия ионной резки 8 кэВ, подача напряжения на генератор ионов 8 кВ.



Рис. 2. Поперечный срез двухслойного картона тест-лайнера (фрагмент среза размером в 3.5 мкм).

В результате графической обработки поперечного среза была выделена область волокнистого материала, срезанная по вертикальной плоскости (рис. 3.).

В ранее опубликованных работах были установлены границы раздела слоев исследуемого двухслойного тест-лайнера [17]. Результаты этого исследования позволяют оценить равномерность формования каждого слоя в отдельности. Для оценки равномерности формования необходимо рассматривать области сгустков волокон (флокулы) по аналогии с существующими методами. Для сравнения предлагаемого и существующего методов необходимо установить взаимосвязь между ними. С этой целью рассмотрим один из результатов оценки индекса формования, представленный на рис.4 [3]. Можно видеть, что картон-лайнер имеет явно выраженную неравномерность на просвет, присутствуют области, где концентрация волокон выше (флокулы) или ниже.

Объемная форма, представленная на рис. 4, б – это способ отображения данных по яркости проходящего через бумагу света. Представленный метод позволяет оценить только яркость всего волокнистого композиционного материала. Для оценки равномерности формования каждого слоя примем за основу тот факт, что интенсивность прохождения света, которая лежит в основе существующих методов оценки индекса формования, будет зависеть от толщины областей срезанных волокон.



Рис. 3. Фрагмент результата графической обработки области поперечного среза двухслойного картона.

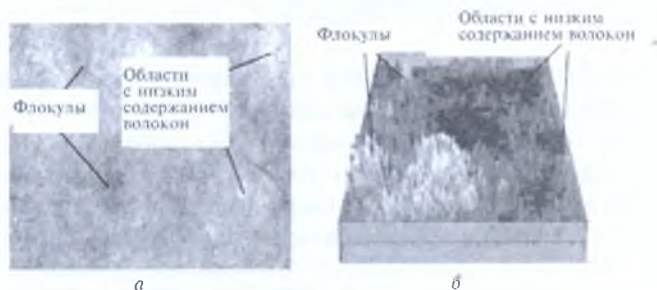


Рис. 4. Неравномерность распределения массы в структуре волокнистого материала:

а – плоская форма; б – объемная форма.

Чем больше волокнистого материала по толщине поперечного среза картона, тем меньше интенсивность проходящего света в этом сечении. То есть, эта интенсивность является величиной, обратно пропорциональной толщине срезанных волокон в поперечном сечении. Используя изображения поперечного среза, представленные на рис.2 и 3, были выделены области сгустков волокон в каждом слое в отдельности (рис. 5).

Известно, что индекс формования по методу Каджаани представляет собой комплексную статистическую характеристику, отражающую форму плоскости распределения тональных уровней точек бумажного полотна в проходящем свете [5]:

$$I_{\text{Kajaani}} = N_c / (I_{\text{max}} - I_{\text{min}}),$$

где N_c – число точек (пикселей) образцов бумаги, имеющих тоновый уровень, равный среднеарифметическому значению тоновых уровней всех точек (I); I_{max} , I_{min} – максимальное и минимальное значения тоновых уровней точек образца бумаги или картона.

Согласно предложенному нами методу оценки качества формования, значение одного пикселя изображения поперечного среза в 3.5 мм, поделенного на 700 единиц, будет соответствовать 5 мкм (рис. 5). Поэтому параметр, аналогичный параметру N_c метода Каджаани или других световых методов, был равен для верхнего слоя 41, для нижнего 40, для двухслойного картона 24 в соответствии со статистическим анализом массива размеров флокул в вертикальной плоскости (рис. 5).

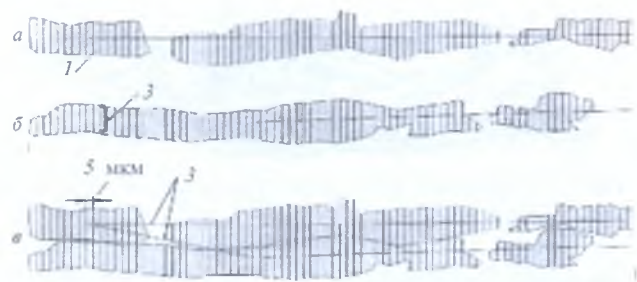


Рис. 5. Области с высоким содержанием волокна (флокулы) в поперечном срезе картона:

a – покровный слой тест-лайнера; *б* – нижний слой тест-лайнера; *в* – двухслойный тест-лайнер; 1 – область расположения флокулы; 2 – размер флокулы по вертикали; 3 – расстояние от центра одной флокулы до другой.

Разность между максимальным и минимальным значениями тоновых уровней точек образца бумаги или картона по предлагаемому способу – обратная величина. Максимальное значение среза флокулы по вертикали будет соответствовать минимальному значению тоновых уровней точек образца бумаги или картона. Соответственно минимальному значению среза флокулы по вертикали соответствует максимальное значение тоновых уровней точек образца бумаги или картона.

Для покровного слоя $I_{\max}$ по предлагаемому методу равно 47 мкм, для нижнего – 42 мкм, для двухслойного картона – 68 мкм. Минимальное значение во всех трех случаях равно нулю.

Индекс просвета, принятый в работе [3], как показатель, оценивающий качество формирования, в зависимости от толщины бумаги находился в интервале от 1.6 до 6.7. Рассматриваемый в работе [3] метод, как и метод Каджаани, не оценивает каждый слой в отдельности, но данные по формированию двухслойного картона сопоставимы с данными, полученными предлагаемым способом. Для верхнего слоя тест-лайнера массой 1 м² не более 50 г полученный индекс, обратно пропорциональный индексу просвета, составил 1.15, для нижнего слоя 1.05, а для двухслойного картона тест-лайнера 2.86, что вписывается в интервал данных индекса просвета для картона лайнера – от 1.6 до 6.7.

Помимо представленных выше результатов расчетов, были построены диаграммы распределения размеров флокул в вертикальной плоскости, которые находятся в обратной зависимости с яркостью тонов проходящего через волокнистый материал света.

На рис. 6 показано распределение размеров флокул по вертикали в поперечном сечении многослойного картона, которые характеризуют равномерность распределения флокул в поперечном сечении покровного, нижнего слоев и двухслойного картона в целом.

Диаграммы распределения размеров флокул в вертикальной плоскости, представленные на рис. 6, позволяют оценить равномер-

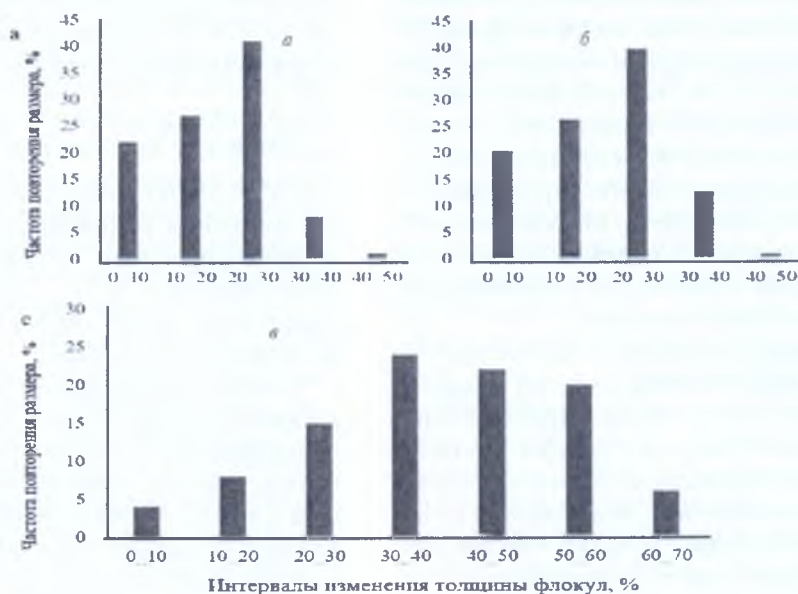


Рис. 6. Распределение размеров флокул по вертикали в поперечном сечении многослойного картона:

a – покровный слой; *б* – нижний слой; *в* – двухслойный картон.

ность формования каждого слоя и двухслойного картона в целом. По аналогии с определением индекса формования можно установить отношение между периодичностью повторения размера и разницей между максимальным и минимальным размерами флокулы. Однако важным и принципиальным отличием является то, что индексы на просвет обратно пропорциональны тем показателям, которые получены по представленным на рис. 6 диаграммам.

– Разработан показатель оценки качества формования картона, который в отличие от существующего позволяет оценить равномерность распределения флокул как в каждом слое в отдельности, так и в картоне в целом. Данный показатель может использоваться как самостоятельно, так и совместно с индексом формования.

– Результатом исследований также является метод, который позволяет оценить равномерность формования отдельных слоев и многослойного волокнистого композиционного материала в целом. При разработке метода были использованы инновационные технологии получения поперечного среза, основанные на ионной резке. Изображения поперечного среза высокого качества, полученные сканирующим электронным микроскопом, проанализированы графически.

– При графическом анализе областей сгустков волокон (флокул) в поперечном срезе картона установлены размеры на 700 равных участках, каждый протяженностью в 5 мкм. С помощью графической программы определены размеры этих сечений по вертикали, по которым были построены диаграммы распределения размеров для покровного, нижнего и двухслойного волокнистого композиционного материала.

– Исходя из факта, что чем больше волокнистого материала в области поперечного среза, тем меньше света пройдет через картон в этой точке, получены показатели равномерности распределения, обратно пропорциональные индексу на просвет для каждого слоя в отдельности и для двухслойного картона в целом. Полученный по предлагаемому методу показатель для двухслойного картона тест-лайнера в обратной зависимости соизмерим с индексом на просвет, полученным по известному методу.

Библиографический список

1. Смолин А. С., Дубовый В. К. и др. Технология гофрокартона: Учебное пособие. Изд. 2-е, испр. и доп. – Санкт-Петербург: Изд.-полиграфич. ассоциация вузов. 2019. – 412 с.
2. Романова А.Н., Казаков Я.В., Малков А.В. //Изв. Санкт-Петербургск. лесотехнич. академии. 2019. Вып. 227. – С. 293–306.

3. Абрамова В.В. Разработка метода оценки равномерности формования макроструктуры бумаги. Дис. к.т.н. Северный (Арктический) федеральный университет. Архангельск, 2017. – 149 с. URL: <https://narfu.ru/upload/iblock/fe9/Abramova-V.V.-dissertatsiya.pdf>
4. 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.
5. SCAN-P 92:09 Accepted 2009 Paper and board Beta-radiation-based grammage formation measurement — Point source method. SCAN-test Methods are issued and recommended by FFIF, PFI and INNVENTIA for the pulp, paper and board industries in Finland, Norway and Sweden. Distribution.
6. Машины для производства бумаги и картона. /Под ред. В.С. Курова, Н.Н. Кокушина. – СПб.: Изд. Политехн. ун-та, 2017. – 646 с.
7. ГОСТ 10700-97. Макулатура бумажная и картонная. Технические условия.
8. DIN EN 643 2014 -11. European List of Standard Grades of Paper and Board for recycling. Technical Committee CEN/TC 172. Pub. Nov. 2014. 23 p.
9. Ванчаков М.В., Кулешов А.В. и др. Технология и оборудование переработки макулатуры. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД. 2019. Ч. I. – 107 с.
10. Мидуков, Н.П., Лялин Ю.А. и др. // Химия растит. сырья. 2019. № 4. – С. 109-112.
11. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний). /Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность. 1983. – 456 с.
12. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник. Изд., 2-е, испр. – СПб.: «Лань», 2010. – 624 с.
13. Smolin A.S., Akim E.L. //Fiber Chemistry. 2018. V. 50. № 4. – P. 336-344.
14. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform – Materials Analysis. /Dr Salih Salih (Ed.), 2012. – 260 p. URL: <http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infraredspectroscopy-for-natural-fibres>
15. Шрайнер Т., Гроссманн Х. и др. //Химия растит. сырья. 2020. № 4. – С. 251-260.
16. Мидуков Н.П., Куров В.С. и др. Пат. № 2723972. Способ подготовки поперечного среза для контроля параметров целлюлозосодержащего материала. Оpubл. 18.06.2020. Бюл. № 17.
17. Midukov N.P., Kazakov Ya.V. e. a. // Fiber Chemistry. 2020. V. 52. № 1. – P. 51-57.
18. Хмельницкий А.К. //Управление, контроль, диагностика. 2011. № 4. – С. 54-56.