

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.ru


2020

УДК 676.1.054.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО СРЕЗА МНОГОСЛОЙНОГО КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННОЙ РЕЗКИ

*Н.П. Мидуков**, *Я.В. Казаков***, *С. Хейнеман****,
*В.С. Куров**, *А.С. Смолин**

**Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;*

***Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова;*

****Технический университет Дрездена, Германия*

Представлены результаты оценки механических показателей двухслойного картона путем определения протяженности контактов волокон в поперечном срезе. Разработанный метод получения поперечного среза картона и оценки графическими и расчетными программами позволил определить общую протяженность линий контакта, равномерность распределения линий контакта по размерам и однородность их распределения по площади поперечного среза картона. Эти показатели характеризуют межволоконные силы связи в картоне, следовательно, механические свойства.

Картон является одним из основных упаковочных материалов в мире. Чаще всего упаковка изготавливается из гофрокартона, который состоит из плоских слоев лайнеров и флютинга (гофрированного среднего слоя). Лайнеры — это многослойные гофроматериалы, которые изготавливаются из первичных волокон (крафт-лайнеры и топ-лайнеры) или из макулатурных волокон (тест-лайнеры). Доля использования макулатуры при производстве гофрокартона увеличивается, так как вторичное сырье в 3.5 раза дешевле первичного. Но использование макулатуры усложняет подготовку массы для получения высококачественного картона с высокими механическими характеристиками.

Прочность картона зависит от межволоконных сил связи, которые определяются следующими факторами: сочетанием водородных связей, сил механического сцепления и сил Ван-дер-Ваальса при контакте поверхностей волокон, равномерностью распределения волокон, их взаимным расположением, природой волокна и наличием примесей [1].

Существующие методы оценки основных факторов, определяющих межволоконные силы связи, эффективно проявляли себя при исследовании однородного волокнистого материала. Например, двухслойный топ-лайнер изготавливался в нашей стране из небеленой сульфатной целлюлозы хвойных пород древесины для нижнего слоя и беленой сульфатной (преимущественно лиственной) для верхнего слоя. Для однородной целлюлозы существовало много косвенных методов определения межволоконных связей, которые оценивали активность целлюлозы, вступающей во взаимодействие при контакте с во-

дой, по теплоте смачивания [2]. Установлена взаимосвязь между содержанием групп ОН и механическими характеристиками целлюлозных материалов [3]. Присутствие гидроксильных групп в целлюлозе определялось методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Оба метода неприменимы для исследования межволоконных сил связи в картоне, произведенном из макулатуры, так как состав макулатуры неоднородный и неопределенный.

Для получения многослойного картона тест-лайнера с белым покровным слоем используется макулатура МС-5Б (преимущественно гофрокартон) для нижнего слоя, для подслоя может использоваться газетная макулатура, а для верхнего слоя — писчепечатная МС-1 и МС-2. Таким образом, многослойный картон тест-лайнер может содержать в себе волокна хвойной и лиственной древесины, полученные сульфатной или сульфитной варкой беленой и небеленой целлюлозы. Кроме того, в макулатуре содержится подаваемый в массу крахмал, склеивающий слой гофрокартона, мел и другие наполнители (флокулянты, пигменты, печатную краску, упрочнители, диспергаторы и т.д.). Всего компонентов неволокнутого характера может быть до 30% от массы макулатуры. Усложняет ситуацию неопределенность циклов переработки макулатуры.

Таким образом, при исследовании картона тест-лайнера нужно учитывать, что его состав не определен и нестабилен. Ранее предложенные методы оценки, основанные на Фурье-спектроскопии или на определении теплоты смачивания целлюлозы, позволяли количественно оценить долю воздействия активных групп на механические характеристики картона. Однако разработанные методы неприменимы в случае, когда состав сырья не определен. Погрешность из-

E-mail: mnp83@mail.ru; j.kazakov@narfu.ru

мерения для разных образцов тест-лайнера в основном будет определяться неоднородностью состава сырья.

В работе предлагается новый подход к оценке факторов, определяющих межволоконные силы связи. Он основан на получении высококачественного поперечного среза картона путем использования технологии ионной резки с дальнейшей визуализацией электронным микроскопом, обработкой полученного изображения с применением современных графических и расчетных программ.

Анализ поперечного среза многослойного картона, полученного пучком направленных ионов аргона, и количественная оценка факторов, характеризующих межволоконные силы связи, стали основной целью исследования. Для этого определяются протяженности контактов между волокнами, в которых возникают в совокупности водородные силы связи, силы механического сцепления, силы Ван-дер-Ваальса.

Для получения качественного среза картона была использована технология ионной резки, адаптированная под подготовку волокнистого материала. Ионный срез выполнялся с помощью установки СЭМ SEMprep2 (модель SC-2100) (завод-изготовитель Technoorg Linda Ltd.Co. H-1044, Будапешт). Визуализация поперечных срезов подготовленных образцов проводилась с помощью электронного микроскопа компании TESCAN MIRA3 LMN (Чешская республика). Характеристики сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMN: 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 1 000 000; детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE); детектор отраженных электронов (BSE) [4, 5].

Для получения панорамных снимков был использован программный продукт, позволяющий соединять изображения поперечного среза картона. Эта функция сканирующего электронного микроскопа (SEM) позволяет охватить широкую область поперечного среза, что снижает вероятность ошибки при оценке неоднородного состава картона. Если оценивать небольшую область картона (0-100 мкм), то велика вероятность ошибки, так как в каждом сечении слоя существуют места сгустков волокон и пустот. Это связано с неравномерностью распределения волокон в массе и, как следствие, неравномерностью массы 1 м² картонного полотна. Неравномерность распределения волокон объясняется склонностью макулатурной массы к флокулообразованию на стадиях подготовки. Согласно анализу поперечного среза, полученного методом ионной рез-

ки, протяженность одного цикла, включающего в себя области сгустков волокон и пустот, колеблется в среднем от 100 до 175 мкм. В работе исследуемая область взята с запасом в два раза, поэтому протяженность представленных снимков составляла 350 мкм.

Графическую обработку изображения поперечного среза производили с помощью программы AdobePhotoshop (портативная версия). С помощью этой программы выстраивали границы верхнего и нижнего слоев. Для этого соединяли вершины областей срезанных волокон, находящихся на границе слоев, в линию. В программе AdobePhotoshop задавали оттенки цветов, наиболее удобные для дальнейшего анализа цифрового изображения. На изображение поперечного среза наносили линии контакта между волокнами.

Для оценки протяженности линий контакта волокон была использована программа AutoCAD, с помощью которой определяли длину линий и равномерность их распределения, а также равномерность распределения линий контакта по площади поперечного сечения.

В лаборатории многослойный картон тест-лайнер изготавливали согласно международному стандарту ISO 5269-2:2004 [6]. В его составе содержалась макулатура МС-5Б, предназначенная для формования нижнего слоя, и макулатура писчепечатных видов бумаг для формования верхнего слоя. Были исследованы три разных способа получения верхнего покровного слоя картона тест-лайнера: метод аэродинамического формования; метод подготовки волокон сухим способом с дальнейшей подачей их в массу и метод подготовки волокон сухим способом с дальнейшей подачей их в массу и размолотом в водной среде.

Разработанная методика, основанная на ионной резке с дальнейшей обработкой и анализом современными расчетными и графическими программами, позволила получить качественные поперечные срезы и выделить в них области, количественно определяющие механические и поверхностные параметры картона.

Общие виды поперечного среза картона, выполненные по различным технологиям подготовки покровного слоя двухслойного картона тест-лайнера, представлены на рис.1. В работе сравнивались три метода получения покровного слоя: метод аэродинамического формования (рис.1, а), метод сухого диспергирования с дальнейшей подачей волокон в массу (рис.1, б) и метод сухого диспергирования с дальнейшей подачей волокон в массу и размолотом в водной среде (рис.1, в).

Нижний слой многослойного картона тест-лайнера был изготовлен традиционным мокрым

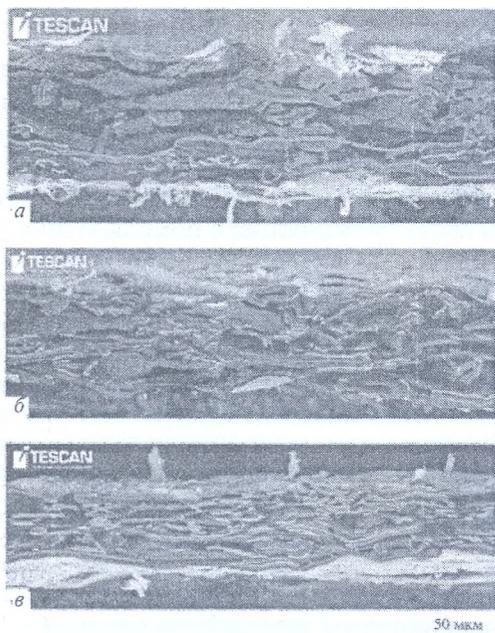


Рис. 1. Поперечные срезы двухслойного картона, полученного методом ионной резки после графической обработки: *a* – покровный слой картона получен методом АДФ; *б* – покровный слой картона получен из волокон, подготовленных сухим способом и добавленных в массу; *в* – покровный слой картона получен из волокон, подготовленных сухим способом с дальнейшим размолом в водной среде.

способом из макулатуры МС-5Б во всех трех случаях, а в качестве сырья для покровного слоя была использована писчепечатная макулатура, подготовленная разными способами. Ранее были опубликованы результаты исследования механических показателей многослойного картона тест-лайнера, содержащего волокна, подготовленные разными способами, в том числе аэродинамическим формованием (АДФ) [7], методом сухого диспергирования с добавлением в массу и метод сухого диспергирования с дальнейшим размолом в водной среде [8]. В исследованиях, результаты которых представлены в публикациях [7, 8], экспериментально были найдены оптимальные составы многослойного картона тест-лайнера, содержащего волокна, подготовленные указанными выше способами. Также были установлены зависимости механических и поверхностных показателей от содержания волокон в тест-лайнере, подготовленном тремя способами, соответствующими исследуемым технологиям.

Оценку связеобразования по протяженности контактов волокон в поперечном срезе картона осуществляли по графически обработанным изображениям поперечных срезов двухслойного тест-лайнера (рис.1). Механические показатели оце-

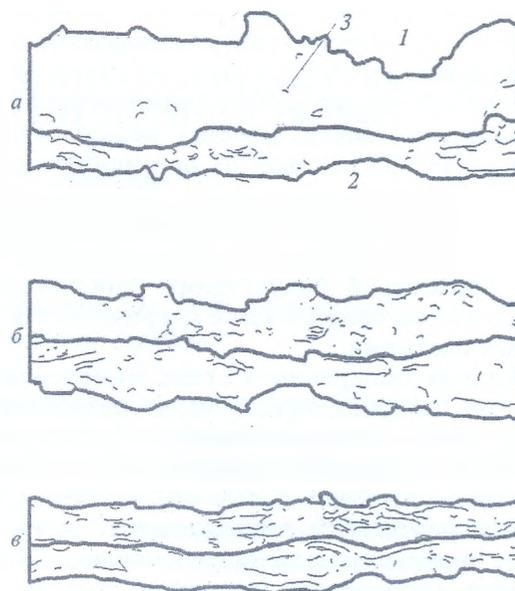


Рис. 2. Распределение линий контакта стенок волокон в слоях тест-лайнера:

1 – покровный слой, полученный по одной из технологий; *2* – нижний слой, полученный традиционным способом; *3* – линия контакта волокон.

нивались по протяженности линий контакта волокон, а также по равномерности их распределения в поперечном срезе.

По равномерности их распределения и протяженности судят о связеобразовании волокон и соответственно о механических показателях тест-лайнера с белым покровным слоем. Линии контакта волокон отмечались на области поперечного среза с помощью программы AutoCAD. По протяженности, которая фиксировалась в этой программе, оценивали межволоконные силы связи. Очевидно, что с увеличением протяженности линии контакта возрастает количество межволоконных сил связей, а следовательно, механические показатели материала. На рис.2 представлены линии контакта между волокнами в поперечном срезе двухслойного тест-лайнера с белым покровным слоем. Рис.2 представляет собой графически преобразованное изображение поперечного среза рис.1, на котором отмечены только линии контактов волокон. Предварительно были получены профили границы слоев с помощью портативной версии AdobePhotoshop, которые позволили определить, к какому слою (покровному либо нижнему) картона относятся линии контакта. На протяженности этих линий действуют в совокупности основные факторы, определяющие межволоконные силы связи. Это предположение основано на том, что именно эти линии определяют главное и необходимое условие для возникновения комплекса связеобразующих

Общая протяжённость линий контакта волокон в поперечном срезе двухслойного картона тест-лайнера

Слой	Протяжённость контактов волокон, мкм		
	сухое диспергирование и АДФ	сухое диспергирование и традиционное формование	сухое диспергирование с размолом в водной среде
Покровный	102	414	625
Нижний	394	452	466
Двухслойный картон	496	866	1090

факторов (сил механического сцепления, водородных связей и силы Ван-дер-Ваальса) – сближение поверхности волокон.

По значениям длины линий были построены функции распределения линий контакта волокон по размерам, которые позволяют оценить связеобразование волокон. На рис.3 представлены гистограммы распределения протяженности линий контакта по размерам, которые количественно оценивают межволоконные связи для различных вариантов использования технологии сухой подготовки макулатуры для покровного слоя тест-лайнера, а также оценивают связеобразование в нижнем слое и в картоне в целом. Данные по общей протяженности

контактов волокон в каждом слое и в картоне в целом при протяженности среза в 350 мкм представлены в таблице, согласно которой покровный слой, полученный сухим диспергированием и АДФ, обладает наименьшей протяженностью (102 мкм), что объясняет низкие механические показатели картона тест-лайнера в целом (625 мкм), а наибольшее значение протяженности контактов соответствует покровному слою, подготовленному по технологии сухого диспергирования с размолом в водной среде (496 мкм). Для картона в целом протяженность контакта по варианту *в* составила 1090 мкм.

Макулатурная масса, полученная из волокон, диспергированных сухим способом, позволила сформировать традиционным методом покровный слой, в котором протяженность контакта покровного слоя повысилась более чем в 4 раза. Это объясняется тем, что волокна целлюлозы, перешедшие из стеклообразного состояния в высокоэластичное при взаимодействии с водой, образовали более плотную структуру [9]. Размол в водной среде повысил протяженность контакта волокон в покровном слое еще в 1.5 раза, до 625 мкм, увеличив механические показатели покровного слоя и двухслойного картона тест-лайнера в целом.

Кроме общей протяженности, межволоконные связи определяются распределением линий контакта по размерам. Согласно гистограммам максимальное значение отдельно взятой линии соответствует покровному слою, подготовленному по технологии сухого диспергирования с размолом в водной среде (рис.3, *в*, 1). Снижение расходов энергии и воды за счет перехода к сухому диспергированию макулату-

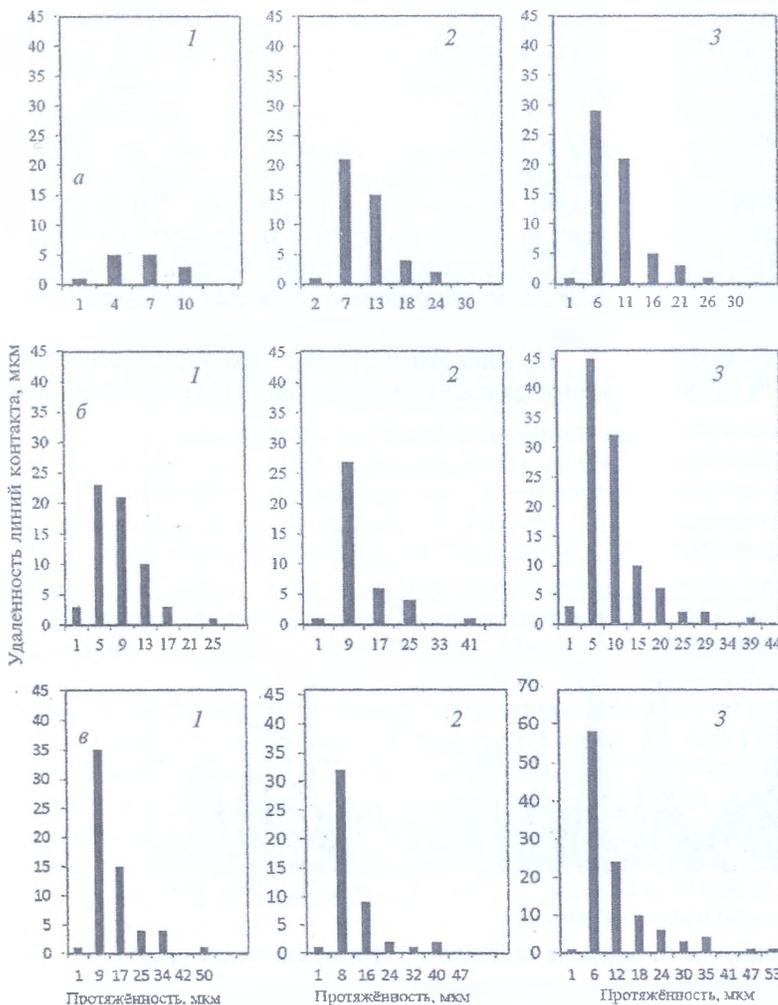


Рис. 3. Гистограммы распределения протяженности линий контакта по размерам: 1 – покровный слой, полученный по одной из технологий; 2 – нижний слой, полученный традиционным способом; 3 – двухслойный тест-лайнер.

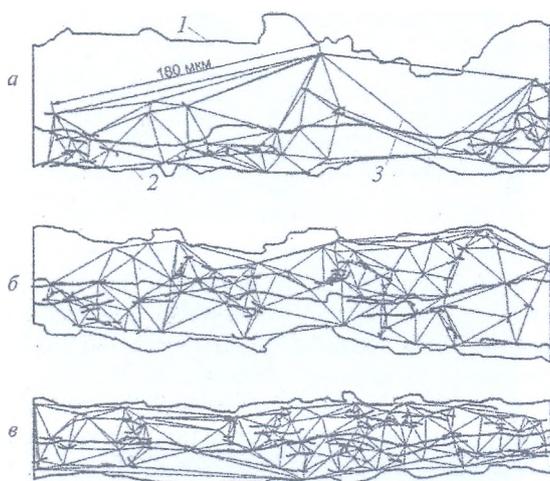


Рис. 4. Метод определения равномерности распределения линий контакта волокон в поперечном срезе двухслойного картона тест-лайнера:

1 – профили границы слоев; 2 – линии контакта волокон; 3 – отрезки, соединяющие линии контакта волокон.

ры (рис.3, б, 1) и к сухой подготовке с последующим АДФ (рис.3, а, 1) сдвигает гистограмму в сторону понижения протяженности линий контакта, что характерно для снижения механических показателей. Из гистограмм видно, что наибольшее сходство покровного и нижнего слоя по распределению протяженности линий контакта волокон в поперечном срезе картона соответствует варианту в (рис.3, в, 1 и 2). Формование картона в два слоя выравнивает разницу в распределении линий контакта для картона в целом, что подтверждается тем, что гистограммы распределения по размерам вариантов б, 3 и в, 3 отличаются незначительным повышением частоты повторений размеров в сто-

рону большей протяженности за счет размола макулатурной массы в водной среде.

Еще одним показателем, который определяет связеобразование, является равномерность распределения линий контакта волокон в картоне. Этот показатель в большей степени зависит от равномерности распределения волокон. Очевидно, что равномерное распределение линий контакта волокон, в которых образуется комплекс сил связи волокон (механического сцепления, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса) позволяет повысить прочность картона тест-лайнера.

Разработанный метод позволил количественно оценить равномерность распределения линий контакта волокон. На рис.4 показан принцип определения равномерности распределения линий контакта в поперечном срезе двухслойного картона тест-лайнера, согласно которому центры ближайших линий контакта соединяются отрезками, при этом не пересекая друг друга. Рассмотренный метод подготовки поперечного среза и оценки параметров многослойного картона позволяет установить равномерность распределения линий контакта в каждом слое и в картоне в целом. Согласно методу центры линий контакта волокон, соединяющие отрезки и их размеры наносились в программе AutoCAD.

Удаленность линий контакта волокон друг от друга определяется минимальным расстоянием центров близлежащих линий. Центры линий контактов соединяются отрезками. По значениям этих отрезков получены диаграммы однородности распределения линий контакта в поперечном срезе покровного слоя тест-лайнера (рис.5), полученного различными способами.

Из диаграммы видно, что количество линий контакта волокон наименьшее при аэродинамичес-

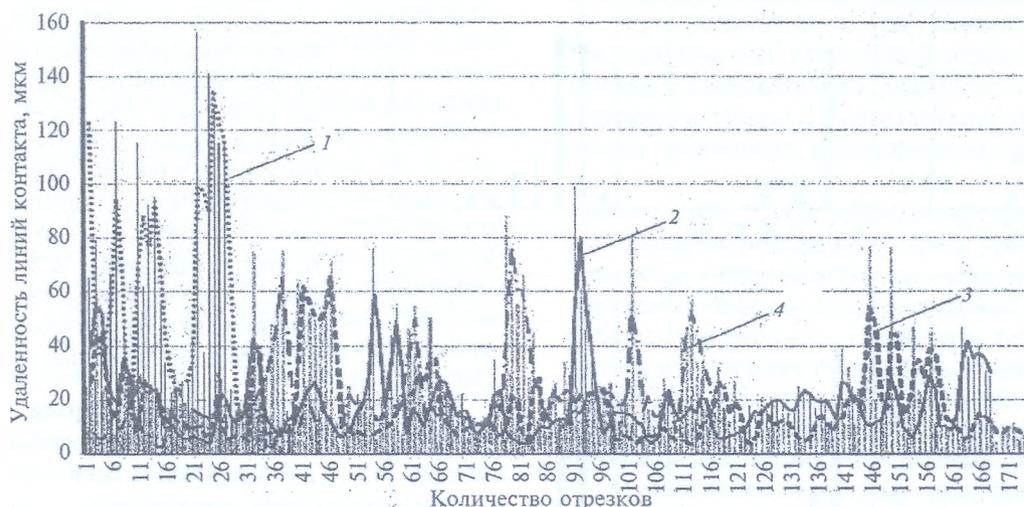


Рис. 5. Равномерность распределения линий контакта по площади поперечного среза покровного слоя:

1 – сухое диспергирование и АДФ; 2 – сухое диспергирование и традиционное формование; 3 – сухое диспергирование с размолом в водной среде; 4 – традиционный способ подготовки слоя (нижний слой).

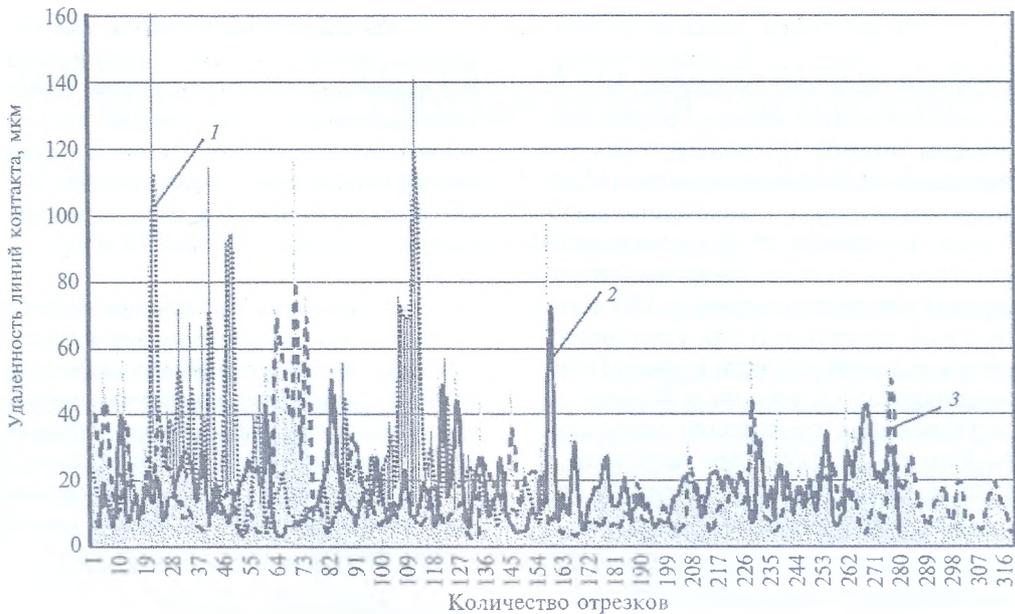


Рис. 6. Равномерность распределения линий контакта по площади поперечного среза двухслойного картона: 1 — сухое диспергирование и АДФ; 2 — сухое диспергирование и традиционное формование; 3 — сухое диспергирование с размолом в водной среде.

ком формования, об этом свидетельствует небольшое количество отрезков в покровном слое (36), соединяющих центры линий контакта волокон. Линия 1 рис.5 соответствует подготовке макулатуры сухим диспергированием и аэродинамическим формованием. Для нее характерно максимальное значение длины отрезков, соединяющих середины линий контактов (до 180 мкм друг от друга).

Пять максимально удаленных от оси абсцисс отрезков находятся на расстоянии более 90 мкм, что свидетельствует о неравномерном распределении линий контакта по площади поперечного сечения. Небольшая протяженность контакта волокон и неравномерное распределение линий по площади поперечного сечения объясняет и количественно оценивает связеобразование волокон. Удаленность линий друг от друга обуславливает низкие механические показатели наряду с общей протяженностью и равномерностью распределения линий контакта по размерам.

В отличие от первой линия 2 рис.5 имеет пять максимумов в области менее 60 мкм, а количество отрезков, соединяющих центры линий — 167. Повышение количества отрезков, соединяющих линии контакта, более чем в 4 раза при подаче сухих волокон в массу, чем при сухом диспергировании и АДФ, отражается положительно на механических показателях.

На рис.5 и 6 можно выделить закономерность повторяющегося уменьшения и увеличения расстояний между линиями контакта. Линии 1-4 на рисунках представляют собой линии тренда гистограмм равномерности распределения линий контакта, преобразованных путем

линейной фильтрации по двум точкам в программе Microsoft Excel. Цикличность снижения и повышения удаленности линий контакта волокон связана со склонностью волокон объединяться в флоккулы. На месте флоккул волокна расположены плотно друг к другу, и расстояние от одной контактирующей зоны до другой минимально. За пределами области, соответствующей флоккуле, находится область низкой концентрации волокнистого материала. Наиболее отчетливо это явление характеризуется линией 4 рис.5, которая соответствует традиционной технологии подготовки макулатуры. При традиционной подготовке макулатуры волокна дольше взаимодействуют с водой и размалываются, что способствует лучшему набуханию. Следовательно, на поверхности волокон образуется больше активных групп, которые при контакте с поверхностью другого волокна создают межволоконную связь. Если гидродинамические силы не разрушают эту связь, что возможно при режиме движения волокнистой суспензии, близкой к структурированному [10], то образуется флоккула или агломерат из флоккул. Наиболее близкой к традиционной технологии подготовки по общей протяженности линий контакта является линия 3, которая соответствует сухой подготовке макулатуры с дальнейшим размолом в водной среде. Пять максимально удаленных линий контакта лежат на уровне, не превышающем 40 мкм (рис.6).

Равномерность распределения линий контакта волокон улучшается за счет увеличения количества слоев. На рис.6 представлена гистограмма

распределения линий контакта волокон в двухслойном картоне тест-лайнере. В целом наблюдается тенденция снижения максимальных отклонений линий контакта от оси абсцисс и увеличение протяженности линий. Например, пять точек с максимальным отклонением для тест-лайнера с АДФ покровным слоем находятся не выше уровня в 120 мкм, в отличие от равномерности распределения отдельно взятого аэродинамически сформированного покровного слоя в 140 мкм. Подобное снижение характерно для технологии сухой подготовки с подачей волокон в массу (снижение пяти максимумов от уровня в 80 мкм до 60 мкм) и для технологии подготовки макулатуры сухим способом с последующим размолотом в водной среде (пять максимально удаленных линий контакта лежат в пределах около 40 мкм).

— Представлен новый интегральный метод оценки межволоконных сил связи, основанный на ионной резке картона с дальнейшим анализом поперечного среза с помощью современных расчетных и графических программ.

— Разработанный метод подготовки поперечного среза и контроля за механическими показателями позволил количественно оценить связеобразующие свойства волокон при различных технологиях подготовки макулатурной массы.

— Метод позволил определить общую протяженность контактов волокон для различных способов подготовки макулатуры для получения покровного и нижнего слоя тест-лайнера. Было установлено, что сухое диспергирование и АДФ соответствует минимальной протяженности контактов (102 мкм на 350 мкм поперечного среза). Подача сухих волокон в массу с дальнейшим традиционным формованием покровного слоя повышает протяженность линий контактов примерно в 4 раза (414 мкм), а размол в водной среде повышает протяженность еще в 1.5 раза (625 мкм). Тенденция изменения протяженности линий контактов и механических показателей совпадает.

— Гистограммы распределения линий контакта по размерам позволили наблюдать, как меняется протяженность линий при различных технологиях подготовки макулатуры. Было установлено, что наиболее протяженные линии характерны для традиционного способа подготовки, а для волокон, подготовленных сухим способом и добавленных в массу, линии контакта короче и их больше при одинаковой общей протяженности.

— Разработанный метод оценки связеобразования волокон позволил оценить равномерность распределения линий контактов в поперечном сечении картона путем определения длины отрезков, соединяющих центры линий контакта волокон. Наиболее однородной структурой распределения линий контакта в поперечном сечении обладали образцы, волокна которых подготовлены сухим способом с подачей в массу.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Германской службы академических обменов DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) в 2019 г. в рамках программы «Научные стажировки для ученых и преподавателей вузов: 1–3 месяца» («Forschungsaufenthalte für Hochschullehrer und Wissenschaftler») по теме: «Исследование микроструктуры многослойных целлюлозосо-держащих материалов различной природы на границе раздела слоев».

Библиографический список

1. Мидуков Н.П., Куров В.С., Смолин А.С. // Изв. вузов. Технол. лег. пром-сти 2018. № 1. — С.63-67.
2. Бойкова В.С., Осовская И.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — Иваново. 2015. № 6. — С.74-78.
3. Macarem M., M. Lee C. e.a. Probing cellulose structures with vibrational spectroscopy Received: 26 September 2018. / Accepted: 14 December 2018 Cellulose <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2199-z>. — 45 p.
4. Vasile M.J., Nassar R. e.a. // Micron. 1999. V.30. — P.235-244.
5. Zhou W., Wang Zh. L. (Eds.) Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. — Springer Science+Business Media, 2006. — 522 p.
6. ISO 5269-2. Pulps-Preparation of Laboratory Sheets for Physical testing. Part 2. Rapid-Kütthen method// International Organization of Standardization. — Geneva, Switzerland, 2004. — 8 p.
7. Мидуков Н.П., Ефремкина П.А. и др. // Хим. волокна. 2017. № 1. — С.22-26.
8. Мидуков Н.П., Ефремов Д.С. и др. // Химия растит. сырья. 2018. № 3. — С. 279-286
9. Смолин А.С., Аким Э.Л. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения (гофрокартона) DOI 10.1007/s 10692-019-09986-3. // Хим. волокна. 2018. № 4. — С.81-88.
10. Смолин А.С., Тотухов Ю.А. и др. // Вестник Казанск. технологич. ун-та. 2017. Т.20. № 6. — С.139-142.