

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Бумагоподобные композиционные материалы на основе местного
сырья**

Азимов Ашраф

**Научный руководитель:
ст.пр. Эгамбердиев Э.А.**

Ташкент - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Состав и виды базальтового волокна.....	10
1.2. Свойства базальтового волокна.....	10
1.3. Основные компоненты бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон.....	12
1.4. Минеральные волокна и связующие как основа для производства фильтровальных материалов.....	14
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	22
2.1. Методы подготовки образцов и оценки фильтрующих.....	22
2.2. Образование бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон	26
2.3. Структура бумагоподобных материалов.....	28
2.4. Формирование прочности в бумагоподобных композита.....	40
2.5. Исследование структуры материалов из минерального волокна микроскопическими методами.....	43
2.6. Методика определения прочностных и деформационных характеристик отливок минеральных волокон.....	55
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
3.1. Результаты испытаний образцов бумагоподобных материалов из минеральных волокон без связующего.....	58
3.2. Результаты испытаний образцов бумагоподобных материалов из минеральных волокон со связующим.....	64
3.3. Двухслойные фильтровальные материалы.....	69
3.4. Исследование возможности получения прочного термостойкого материала на основе минеральных волокон.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	93

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение сбалансированности и устойчивости национальной экономики, увеличение в ее структуре доли промышленности, сферы услуг, малого бизнеса и частного предпринимательства, проведение активной инвестиционной политики, направленной на модернизацию, технического и технологического обновления производства, реализации проектов производственной, транспортно - коммуникационной и социальной инфраструктуры, дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, создание эффективной конкурентной среды для отраслей экономики и поэтапное снижение монополии на рынках товаров и услуг. освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках, продолжение политики стимулирования локализации производства и импорт замещение, прежде всего потребительских товаров и комплектующих изделий, расширение межотраслевой промышленной кооперации; (СТРАТЕГИЯ ДЕЙСТВИЙ по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах).

Актуальность темы. Основными направлениями технического прогресса в производстве бумаги и картона являются: совершенствование существующих технологий и создание новых высокоэффективных процессов производства на основе наукоемких технологий и оборудования с целью развития экономики страны, расширения ассортимента и областей применения продукции с уникальными, остродефицитными свойствами, с использованием

нерастительных волокон. К числу приоритетных в этой области технологий относится интенсивно развиваемое направление по производству бумагоподобных материалов из минеральных волокон на основе традиционной бумагоделательной технологии и существующего оборудования.

Использование минеральных волокон в композиции бумаги и картона придает им комплекс уникальных свойств, принципиально недостижимых у материалов на основе растительных волокон. Это высокие термо-, хемо- и биостойкость, изоляционные свойства, а также устойчивость к действию различного рода излучений, в том числе и достаточно жестких гамма и ультрафиолетовых. Особенно интересны уникальные фильтрующие свойства, позволяющие сочетать низкое аэродинамическое сопротивление с высоким улавливающим эффектом частиц субмикронного размера. Указанные свойства материалов на основе минеральных волокон определяют их применение в различных областях техники, где обычные виды бумаги и картона не пригодны или неудовлетворительно работают из-за низкой устойчивости растительных волокон к агрессивным внешним факторам. Примеры успешного применения бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон можно найти в самых различных областях науки и техники.

Основными направлениями технического прогресса в производстве бумаги и картона являются: совершенствование существующих технологий и создание новых высокоэффективных процессов производства на основе наукоемких технологий и оборудования с целью развития экономики страны, расширения ассортимента и областей применения продукции с уникальными, остродефицитными свойствами, с использованием нерастительных волокон. К числу приоритетных в этой области технологий относится интенсивно развиваемое направление по производству бумагоподобных материалов из минеральных волокон на основе традиционной бумагоделательной технологии и существующего оборудования.

Использование минеральных волокон в композиции бумаги и картона придает им комплекс уникальных свойств, принципиально недостижимых у материалов на основе растительных волокон. Это высокие термо-, хемо- и биостойкость, изоляционные свойства, а также устойчивость к действию различного рода излучений, в том числе и достаточно жестких гамма и ультрафиолетовых. Особенно интересны уникальные фильтрующие свойства, позволяющие сочетать низкое аэродинамическое сопротивление с высоким улавливающим эффектом частиц субмикронного размера. Указанные свойства материалов на основе минеральных волокон определяют их применение в различных областях техники, где обычные виды бумаги и картона не пригодны или неудовлетворительно работают из-за низкой устойчивости растительных волокон к агрессивным действующим внешним факторам. Примеры успешного применения бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон можно найти в самых различных областях науки и техники. Это авиокосмическая техника, двигатели различного назначения, биотехнология, медицина, строительство и многое другое.

Минеральные волокна в изделиях различной формы и композиции широко используются для теплоизоляции. Для получения негорючих, экологически чистых, теплоизоляционных материалов низкой плотности могут использоваться базальтовые, кварцевые, каолиновые и другие виды минеральных волокон со связующими в виде водных растворов солей поливалентных металлов. Весьма эффективно использование минеральных волокон для целей высокотемпературной изоляции. Например, действующие паровые турбины работают при температуре до 650 °С, газовые турбины до 700-750 °С. При таких температурах минеральные волокна в течение года эксплуатации сохраняют 35-55% своей исходной прочности, что исключено при любых других способах термоизоляции из органических материалов.

Широкое применение находят минеральные волокна в качестве различных фильтрующих элементов. Фильтры из базальтового штапельного волокна позволяют заменить несколько переходных слоев песчано-гравийных

фильтров одним слоем войлока из этого волокна или плитой из минеральных волокон толщиной от 2,5 до 10 см, что снижает затраты на изготовление фильтров на 30-50%. Не менее успешно минеральные волокна используются как фильтрующий материал при высоких температурах. На основе минеральных волокон производится высокотемпературоустойчивые эффективные фильтры для очистки воздуха с давлением до 2,5 МПа и температурой 400 - 650 °С.

Минеральные волокна с успехом применяются для стерилизации технологического воздуха в производстве антибиотиков. Длительная эксплуатация фильтров из минеральных волокон в производственных условиях показала, что они без разрушения выдерживают стерилизацию острым паром. Минеральные волокна являются огнестойким материалом и могут быть рекомендованы для обустройства залов кинотеатров, киностудий и других помещений, к которым предъявляются высокие требования по пожарной безопасности.

Минеральные волокна могут быть использованы как основа для кровельных материалов, в частности, как заменитель асбеста в шиферных смесках, как волокнистая основа для пропиток битумно-полимерными смесями. Примеры высокоэффективного использования минеральных волокон связаны, главным образом, с их применением в виде объемных матов различной формы, получаемых на специальных видах оборудования путем малопроизводительных и дорогостоящих процессов производства по сравнению с процессами бумагоделания.

В целом области применения и объемы использования материалов на основе минеральных волокон не соответствуют тем потенциальным возможностям, которые обусловлены уникальным комплексом присущих этим волокнам свойств.

Следует указать, что в виде материалов, получаемых на бумагоделательном оборудовании, минеральные волокна используются в производстве изоляционных материалов и фильтрматериалов еще в

незначительных количествах.

Сложившаяся ситуация обусловлена тем, что до настоящего времени нет научной базы и технических разработок по эффективному приданию межволоконной прочности не обладающим способностью к связеобразованию в листе бумаги минеральным волокнам. Для того, чтобы по традиционной технологии бумажного производства получить материал, сочетающий в себе преимущества, обусловленные листовой формой и уникальными свойствами минеральных волокон, в его композицию следует вводить связующие различной природы. В % зависимости от назначения, это могут быть растительные, поливинилспиртовые волокна, латексы, полимерные эмульсии и другие.

Создание теоретических основ и технологии получения материалов из минеральных компонентов - волокон и связующих – новое перспективное научное направление. Развитие этого направления, в плане создания технологии бумагоподобных композитов является актуальным, технически и экономически целесообразным.

Основная проблема в создании бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон связана с отсутствием у индивидуальных минеральных волокон способности к межволоконному взаимодействию, без решения которой не может быть создано эффективное производство указанных материалов. Перспективным направлением решения данной проблемы представляется изыскание условий и применение различных видов прочнеющих добавок. Безупрочняющих добавок заданный вид материала или вообще невозможно изготовить, или же он получается настолько непрочными, что непригоден к практическому использованию.

Систематических, планомерных исследований использования неорганических связующих при производстве листовых материалов на основе минеральных волокон методами технологии бумаги до настоящего времени не проводилось.

Обобщая изложенное, можно заключить, что новые свойства материала

достигаются в композициях, включающих сочетание минеральных и растительных волокон, в первую очередь из древесной массы и целлюлозы. В этом варианте открывается возможность организовать высокопроизводительное и рентабельное производство по бумагоделательной технологии. Однако, в этом направлении имеется целый ряд нерешенных вопросов требующих научного изучения и технологических разработок. Если состояние науки и техники в современном бумажном производстве широко освещено в отечественной и зарубежной научно-технической литературе, то сведения по изготовлению материалов на основе минеральных волокон носят преимущественно прикладной характер и совершенно скудна информация по научным аспектам совместного их использования в композиционных минеральноцеллюлозных материалах.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей дипломная работа являлась разработка рецептуры и технологии получения композиционных материалов из базальтовых волокон отходов и целлюлозы, отличающихся безвредностью, доступностью сырья, дешевизной, улучшенными прочностными качествами. В задачи исследования входили:

1. разработка эффективного состава композиции;
2. изучение оптимальных технологических режимов получения композиционных материалов на основе базальтового волокна и целлюлозы топинамбура;
3. исследование физико-химических и физико-механических свойств разработанных композиций;
4. исследование прочностных свойств разработанных материалов;
5. разработка технологического регламента и технических условий получения базальт содержащих материалов.

Объект исследования. Объектами исследования являлись базальтовое волокно и целлюлоза однолетнего растения подбор рецептуры и технологии для упрочненного бумажного материала и картона.

Предмет исследования. Изучение свойств – влагостойкости, химическостойкости, использование его как упаковочного материала, нового вида бумаги полученного композиционного бумажного материала.

Научная новизна. Заключается в том, что в результате проведённых теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность состояния, упрочнения бумаги и развитие направления совершенствования свойств бумаги; получение нового вида бумаги.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Состав и виды базальтового волокна

Базальтовое волокно производят из горных пород, близких по химическому составу: базальтов, базанитов, амфиболитов. Производство базальтовых волокон основано на получении расплава базальта в плавильных печах и его свободном вытекании через специальные устройства из платины или жаростойких материалов. Плавильные печи могут быть электрическими, газовыми или оборудоваться мазутными горелками. В качестве сырья для производства базальтовых волокон используются базальтовые горные породы, средний химический состав которых следующий (% по массе): SiO_2 (47,5-55,0) TiO_2 (1,36-2,0); Al_2O_3 (14,0-20,0); $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (5,38-13,5), MnO (0,25-0,5), MgO (3,0-8,5); CaO (7-11,0); Na_2O (2,7-7,5); K_2O (2,5-7,5); P_2O_5 (не более 0,5); SO_3 (не более 0,5); прочие породы (не более 5). Существует два основных типа базальтового волокна – штапельное и супертонкое. Основным параметром является диаметр волокон. Микротонкое – диаметр менее 0,6 мкм, ультратонкое – (0,6-1,0 мкм); супертонкое – (1,0-3,0) мкм; тонкие 9-15 мкм; утолщенные 15-20 мкм, грубые – диаметром 50-500 мкм. Диаметр волокон существенно влияет на важнейшие свойства изделий из него: теплопроводность, звукопоглощение, плотность и другие. В зависимости от диаметра, волокно используется для различных целей.

1.2. Свойства базальтового волокна

Микротонкое волокно используется для фильтров очень тонкой очистки газовой среды и жидкостей, изготовления тонкой бумаги и специальных изделий. Ультратонкое – для изготовления сверхлегких теплоизоляционных и звукопоглощающих изделий, бумаги, фильтров тонкой очистки газовой среды и жидкостных сред.

Супертонкое – для изготовления прошивных теплозвукоизоляционных (МБП) и звукопоглощающих (БЗМ) изделий, картона (ТК-1, ТК-4), многослойного нетканого материала, теплоизоляционных полос и жгутов

(БТШ-8, БТШ-20, БТШ-30), мягких теплоизоляционных изделий, фильтров и других. Специальная термическая обработка базальтовых супертонких волокон позволяет получить микрокристаллический материал со свойствами, отличающимися от обычных волокон. Микрокристаллические волокна превосходят по температуре применения 200°C , по кислотостойкости в 2,5 раза, а гигроскопичность их в 2 раза ниже. Основное преимущество этого вида базальтового волокна является отсутствие усадки при его эксплуатации. Из микрокристаллического волокна изготавливают высокотемпературоустойчивые теплоизоляционные материалы, плиты, а также фильтры для фильтрации агрессивных сред при высоких температурах.

Базальтовое супертонкое волокно (БСТВ) получают двумя методами: дуплекс процесс, когда первоначально вытягиваются из расплава базальта через фильеры первичные волокна диаметром 250-350 мкм, которые впоследствии раздуваются высокоскоростным газовым потоком при температуре выше 1600°C в супертонкие. Второй способ – это раздув сжатым воздухом струи расплава; при этом температура расплава должна быть не менее 1500°C . Вторым способом БСТВ получается более коротким и менее технологичным. Из него невозможно производить весь ассортимент продукции. Утолщенные волокна диаметром 15-25 мкм и длиной 5-1500 мм, получают как методом вертикального раздува струи расплава воздухом (ВРВ), так и центробежно-валковым методом. Известно производство грубого волокна центробежно-дутьевым способом. Вырабатывают изделия в виде холстов, прошивных матов, плит на основе различных вяжущих.

Утолщенные волокна находят широкое применение в качестве фильтровальной основы дренажных систем гидротехнических сооружений. Толстые волокна представляют собой беспорядочно расположенные волокна длиной 5-3000 мм, диаметром 25-150 мкм, прочностью на разрыв 120-650 МПа. Грубые волокна представляют собой сыпучую дисперсно-волокнистую массу с длиной волокон 3-15 мм, диаметром 150-500 мкм, прочностью на разрыв 200-350 МПа, удельной поверхностью 28-280 см²/г.

Волокна являются коррозионностойкими и могут быть использованы взамен металла для армирования материалов на основе вяжущих. Пористость базальтового волокна может составлять 70% по объему и более. Температурная стойкость является весьма важным свойством теплоизоляционных материалов для фильтров, особенно, при использовании их в промышленном оборудовании, работающем при высоких температурах. Температурная стойкость материалов характеризуют технической температурой применения, при которой материал может эксплуатироваться без изменения технических свойств.

Паропроницаемость – это способность материала пропускать через поры водяной пар. Благодаря наличию в материалах из базальтового волокна сообщающихся пор, они пропускают такое же количество пара, как и воздуха. Благодаря большой паропроницаемости эти материалы при эксплуатации почти всегда сухие, конденсация пара наблюдается в основном в следующем слое на более холодной стороне ограждений. Это свойство важно в бумажных изделиях.

1.3. Основные компоненты бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон

Основными компонентами, входящими в композицию бумагоподобных материалов, являются армирующие волокнистые наполнители, связующие, упрочняющие добавки. В зависимости от назначения, а следовательно и от требований к бумагоподобным материалам, в качестве компонентов выступают другие различные вещества. Вместе с тем технологические особенности переработки композиций в бумагоподобный материал диктуют необходимость использования своих компонентов для флокуляции массы, регулирования ее кислотности и др.

Во всех случаях для достижения заданных целевых свойств требуется составление многокомпонентной системы и разработка соответствующей технологии. Наиболее перспективно создание материалов, отвечающих целям очистки газов от мелких аэрозольных частиц и работающих в

высокотемпературных и агрессивных средах. В этом случае минеральные волокна обеспечат необходимые эксплуатационные свойства, если удастся решить технологические проблемы и добиться получения материала с обязательным уровнем прочностных свойств.

Исходя из того, что наиболее эффективным средством очистки воздуха от субмикронных аэрозолей являются волокнистые фильтры, получившие большое распространение в промышленной очистке газов от радиоактивных, токсических и бактериальных аэрозолей, в качестве индивидуальных средств защиты органов дыхания, а также при анализе аэрозолей в технологических газах и в атмосфере, рассмотрим возможность создания бумагоподобных материалов для этих целей. Они должны длительное время работать при повышенных температурах и % обладать высокой стойкостью к действию кислот и щелочей.

Для очистки газов при повышенных и высоких температурах используют фильтровальные материалы с перегородками из стальной сетки, металлические войлоки, керамику, металлокерамику и насыпные материалы. В качестве материалов, образующих фильтровальный насыпной слой, применяют гравий, крупный кварцевый песок, стеклянные шарики и другие теплостойкие материалы.

В соответствии с задачами фильтровальный материал должен обеспечивать достаточную задерживающую способность по отношению к дисперсной фазе; небольшое гидравлическое сопротивление при фильтрации; длительный срок службы, обусловленный механической прочностью и устойчивостью при работе в агрессивной среде, минимальное сцепление с осадком за счет прилипания, необходимое только для его удержания при формировании, но не оказывающее значительного препятствия полному съему сформированного осадка с фильтрующей поверхности; устойчивость против засорения пор и легкую очистку (регенерацию проницаемости); удобство в обращении в смысле простоты закрепления его на опорах фильтра и быстроты замены; невысокую стоимость. Создать фильтрующий материал,

удовлетворяющий всем перечисленным требованиям, достаточно сложно. В конкретных условиях фильтрации ограничиваются удовлетворением одного или двух требований, которые становятся определяющими для фильтрующего материала целевого назначения. Необходимым для любого вида бумаги и картона свойством является определенная механическая прочность, отсутствие которой делает невозможным использование бумажного листа и переработку его в изделие.

Поиск новых и более эффективное использование уже применяемых для повышения прочности бумаги и картона специальных добавок является одной из актуальнейших задач картонно-бумажного производства, но особое значение он имеет для фильтровальных видов бумаги и картона, при производстве которых без использования упрочняющих добавок невозможно добиться повышения прочности при одновременном сохранении низкого сопротивления фильтрации. И прежде всего это касается материалов, изготовляемых из минеральных волокон, поскольку последние, в отличие от целлюлозных волокон, не обладают способностью к образованию достаточно прочных межволоконных связей. Разработка технологии фильтровальных материалов на основе минеральных волокон неотделима от поиска новых, более совершенных и технологичных упрочняющих добавок, так как известные способы, такие как проклейка с помощью латексов, силиконов, силиката натрия, органических смол и т.д., во многих случаях уже не приводят к удовлетворительным результатам.

1.4. Минеральные волокна и связующие как основа для производства фильтровальных материалов

При изготовлении фильтровальных материалов используют минеральные волокна как достаточно дешевые, биологически инертные, хемо- и термостойкие, имеющие малый диаметр и относительно небольшую длину волокна. Наилучшим сочетанием рассмотренных свойств обладают,

стеклянные и базальтовые волокна. Материалы из них обеспечивают очистку воздуха от микроорганизмов, а также твердых и жидких частиц размером 0,01-2 мкм с эффективностью до 99,999 %.

Стекловолоконные волокна. Для производства фильтровальных видов бумаги и картона наибольший интерес представляют штапельные волокна, т.к. они без особых затруднений перерабатываются на обычном бумагоделательном оборудовании. В производстве фильтровальных материалов обычно применяются стеклянные волокна диаметром 0,1 -9 мкм, а в материалах для тонкой очистки - волокна диаметром 0,1-1 мкм. Удельная поверхность волокон, измеренная методом БЭТ по сорбции азота, достигает 50 м²/г.

Стекловолоконные волокна гидрофильные, их поверхность покрыта моно слоем гидроксильных групп, наличие которых обуславливает гигроскопичность в пределах 7-20 %.

В процессе подготовки базальтовые волокна для производства фильтровальных видов бумаги и картона цилиндрическая форма и диаметр волокон не изменяются, и практически не меняется их удельная поверхность. При подготовке массы стекловолокон, в отличие от целлюлозных, не фибриллируются и не набухают, участки их длиной 6-10 мм остаются прямолинейными и сохраняют неизменный диаметр. В результате межволоконные взаимодействия в бумагоподобных материалах из стеклянных волокон очень малы, из-за чего и прочность самого материала крайне низкая. Это вызывает необходимость введения связующих веществ в композицию фильтровального материала на основе стеклянных волокон.

Округлая форма и малый диаметр стекловолокон обеспечивает высокую эффективность при большой производительности фильтрации. Разность давлений при фильтрации минимальна. Это делает процесс фильтрации через стекловолоконные материалы высокоэкономичным и

производительным.

Прочность стекловолокнистого материала сильно зависит от толщины образующих его волокон. Прочность на разрыв материала из базальтовые волокна диаметром 0,6-0,8 мкм невелика и составляет всего 40-60 кПа. Такой материал хрупок и при сильном сгибании трескается. Прочность намного возрастает при добавках связующих веществ - органических смол, латексов, силиконов, силиката натрия и др. Иногда для повышения механической прочности фильтровальных материалов в их композицию в качестве связующего вводят синтетические латексы в количестве 10-50%. Кроме того, дивинилакрилонитрильный латекс ОКН-40 ГП придает бумаге высокую биостойкость. Нами в главах 2 и 3 показана возможность существенного повышения прочностибумагоподобных материалов из базальтовые волокна.

Наличие связующего приводит к уменьшению количества мелких пор в фильтровальном материале и увеличению содержания крупных пор. В результате этого заметно снижается эффективность очистки фильтруемой среды и, соответственно, наоборот: при снижении количества связующих веществ в фильтровальном материале наблюдается увеличение эффективности очистки, сопровождаемое повышением сопротивления потоку воздуха.

Стекловолоконные волокна очень хрупки. Их подготовка к производству фильтровального материала заключается в укорачивании до необходимой длины в водной среде в ролле или мешалке. Отношение длины к диаметру рекомендуется поддерживать на уровне (350-1500): 1. Ввиду хрупкости волокон и снижения их прочности в водной среде целесообразно нарезать волокна до необходимой длины в сухом состоянии. Прочность фильтровальных материалов на основе стеклянных волокон, нарезанных в сухом состоянии, выше, чем на основе стекловолокон, обработанных в ролле.

Стекловолокнистый фильтровальный материал изготавливают по традиционной схеме бумажного производства. Предварительно стекловолокно

измельчают, как уже указывалось, желательнее в сухом виде, и диспергируют в воде. Подготовку массы из стекловолокон проводят при $pH=2,5-4,5$. В этом случае волокна хорошо диспергируются и образуют при отливе достаточно равномерную структуру. В нейтральной же среде волокна агрегируются, структура материала ухудшается и, как следствие, снижается прочность и эффективность фильтра. Для уменьшения флокуляции, помимо регулирования pH , весьма полезна также добавка диспергантов - гексаметафосфата натрия и других катионоактивных ПАВ.

Необходимо отметить, что при обработке базальтовые волокна при $pH=3$ его поверхность проявляет лучшие адгезионные свойства по отношению к связующим веществам, но, с другой стороны, обработка базальтовые волокна при низких значениях pH приводит к сильной коррозии оборудования; поэтому предложен способ диспергирования базальтовые волокна в растворе, содержащем 0,01-10 % от массы абс. сухих волокон растворимого силиката натрия. Подготовленную массу разбавляют до рабочей концентрации и подают на сетку бумагоделательной машины. Образовавшийся слой мягко отжимают и высушивают. Средняя толщина волокон, применяемых для изготовления высокоэффективных фильтрующих материалов изменяется от 0,2 до 0,6 мкм. Фильтрационный показатель таких материалов значительно выше, чем у асбестоцеллюлозных материалов, и равен 0,7.

Базальтовые волокна. Они обладают практически всеми положительными свойствами стеклянных волокон, но отличаются при этом рядом преимуществ. Для них, в частности, характерна более высокая термостойкость. Малая и стабильная гигроскопичность (не более 1%) позволяет изготавливать из них более гидрофобные материалы. Кроме того, базальтовые волокна отличаются повышенной устойчивостью по отношению к агрессивным средам, перегретому пару, резким перепадам

температуры. Это делает материалы на основе базальтовых волокон пригодными для стерилизации.

При изготовлении фильтровальных материалов применяют микро-, ультра- и супертонкие базальтовые волокна, механическая прочность которых находится на уровне стеклянных алюмоборосиликатных волокон. Базальтовые волокна, как и стеклянные, имеют в водной среде отрицательный электрокинетический потенциал. Максимальная по абсолютному значению величина этого показателя имеет место при $pH=7$. Поэтому диспергирование базальтовых волокон проводят в нейтральной среде, что также является одним из их преимуществ.

Базальтовые волокна вводят в композицию многих фильтровальных видов бумаги и картона. В процессах очистки и стерилизации воздуха фильтры на основе бумагоподобных материалов из базальтовых волокон в производственных условиях работают эффективнее набивных фильтров. При этом базальтовая бумага и картон, по сравнению с волокнистыми набивками, имеют лучшую механическую прочность, более низкое аэродинамическое сопротивление и благодаря высокой упорядоченности структуры, меньший объем фильтрующего материала, что позволяет снизить габаритные размеры фильтров.

Для упрочнения фильтрующих материалов на основе базальтового волокна предполагается использовать фторированный латекс, изопре-нитрильный латекс содержанием 40% нитрила акриловой кислоты, дивинилметилметакрилатный латекс, а для улучшения прочностных свойств бумагоподобного фильтрующего материала при повышенных температурах можно использовать натрийбентонит в количестве 2-15%. Базальтовые фильтрующие материалы рекомендуется использовать для очистки и стерилизации технологического воздуха в фильтрах индивидуальной очистки.

Алюмосиликатные связующие. Использование в качестве связующего соединений алюминия проанализировано в главах 2, 3. Направления использования соединений алюминия в производстве бумаги расширяется. Неорганические клеи являются одной из групп широкого класса неорганических связующих. В органическом клее обычно выделяют растворитель и клеящее вещество. В неорганических клеях отделить растворитель от связующего вещества нельзя, и потому правильно говорить о клеящей системе. Неорганические связки - это вязкие концентрированные растворы неорганических полимеров. Обычно выделяют три группы связок:

- кислые, в которых формирование полимерных образований происходит в результате гидролитической полимеризации;
- щелочные, в которых полимерные анионы образуются вследствие поликонденсации;
- нейтральные.

Неорганические клеи можно получать, растворяя полимерные соединения, образованные из SiC , Al_2O_3 , B_2O_3 и имеющие разветвлённую структуру. При этом для разрушения связей между молекулами используют активный растворитель - водный раствор щелочи. Таким образом, трёхмерные структуры переводят в линейные и получают растворы, содержащие полимерные анионные образования и мономерные катионы. Превращение двух- и трёхмерного полимера в линейный при взаимодействии с координирующим анионом протекает как реакция дегидратационной полимеризации.

Клеи-связки. Это концентрированные, обычно пересыщенные растворы. Растворы щелочных силикатов и алюмосиликатов содержат полимерные анионы и гетероцепи, которые стабилизируются благодаря нелокализованным π -связям, возникающим при участии свободных орбиталей атома кремния и не поделенных электронных пар мостикового

атома кислорода. Сравнительно большое значение валентного угла Si-O-Si также свидетельствует о склонности атома кремния образовывать гетероцепные полимеры. В образовании полимерных цепей наряду с тетраэдром SiO₄ принимают участие тетраэдры AlO₄. Алюминий среди *p*-элементов занимает особое место. Ион алюминия связывает воду с образованием гидратной оболочки с разветвленной сетью прочных водородных связей, что можно объяснить малой поляризуемостью электронного состава $2p^6$. Алюминий способен входить в состав поликремниевых кислот и образовывать гетерополимерные соединения.

Алюмосиликатные растворы - системы, в которых осуществляется равновесие между мономерными и полимерными гидроксокомплексами, определяемое щелочностью среды. Они интересны тем, что в щелочной среде возможно комплексообразование. Такие связки готовят смешением растворов алюмината натрия с жидким стеклом в определенном объемном соотношении. Наиболее устойчивыми связками являются растворы алюмината натрия и силиката натрия составов 30/70 и 50/50. При смешении имеет место загустевание, разогревание массы, но при интенсивном перемешивании получается однородный раствор.

Неорганические клеи используют в качестве высокотемпературных клеев. Их широко применяют при получении покрытий или материалов - в этом случае они представляют собой своеобразные полимерные системы. Наполнителями могут быть порошкообразные материалы, волокна, а также неорганические текстолиты. Преимуществом неорганических клеев является то, что это водные системы, не содержащие летучих органических растворителей.

Из рекламных материалов некоторых зарубежных фирм известно об использовании силикатных неорганических связующих (кремнезоль) для упрочнения бумагоподобных материалов из минеральных волокон (в

частности стекловолокон). Кремнезоль — золь диоксида кремния SiO_2 представляет собой высокомолекулярный силикат с модулем $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ выше 25. Это коллоидный раствор стабилизированный щелочами. Гелеобразование сопровождается ростом частиц до 100 нм с последующим сшиванием разветвленных структур силоксановыми связями Si-O-Si в пространственный полимер. Кремнезоль используют в производстве древесностружечных плит как компонент связующих. Кроме того, обработка кремнезолем поверхности древесных частиц при покрытии монослоем, что требует расхода 0,5 г/м, повышает качество склеивания.

Данных об использовании в производстве бумаги из минеральных волокон алюмосиликатных связующих в нашем распоряжении нет. Однако особенности химического строения и структуры алюмосиликатных систем позволяет предположить возможность их использования в качестве связующих при изготовлении бумагоподобных материалов из минеральных волокон.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы подготовки образцов и оценки фильтрующих характеристик

Для проведения экспериментов в настоящей работе были использованы следующие виды минеральных волокон:

- микротонкие базальтовые волокна ТУ 6-11-483-79;
- ультратонкие базальтовые волокна ТУ 6-11-389-76;
- супертонкие базальтовые волокна ТУ 6-11-76-78;
- стеклянные волокна РСТ УССР 5013-81;
- волокна ПВС ТУ 6-06-И 68-80;
- волокно каолиновое ТУ ВГР - 14-8-107-74.

Для регулирования рН массы перед отливом применяли соляную кислоту категории «х.ч.» (ГОСТ 3118-77) или гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77).

В качестве связующей добавки использовали сульфат алюминия категории «чистый» (ГОСТ 3758-75).

Строго говоря, сульфат алюминия как таковой связующим не является. Упрочняющими агентами являются продукты гидролиза указанного вещества. В дальнейшем изложении, не упуская из виду указанное обстоятельство, мы будем говорить для простоты о сульфате алюминия как о связующем.

Навеску стеклянных, базальтовых или каолиновых волокон перед формованием диспергировали в воде объемом 2 дм³ на быстроходной мешалке в течение 5 мин. до однородной консистенции. При необходимости в массу до перемешивания добавляли расчетное количество волокон ПВС. Массу разбавляли дополнительно водой до 4 дм³ и вводили расчетное количество неорганического связующего. Заданный рН массы при отливе устанавливали путем добавления растворов гидроксида натрия или соляной кислоты и контролировали по показаниям ионометра И-120.1.

Методика отлива лабораторных образцов

Однослойные образцы фильтровального картона из подготовленной массы формовали на листоотливном аппарате ЛОА-2, после формования

влажные отливки частично обезвоживали на вальцовом прессе и затем сушили до постоянной массы на электрогорке при температуре греющей поверхности 120-125⁰С.

При изготовлении двухслойных образцов подготовку минеральных волокон к формованию выполняли также. Отлив каждого слоя выполняли отдельно на листоотливном аппарате ЛОА-2. Соотношение масс слоев изменяли в пределах от 0 до 100%. Сформованные слои накладывали друг на друга и спрессовывали вместе. Прессование и сушку влажного материала выполняли так же, как для однослойных материалов.

Физико-механические испытания лабораторных образцов

Перед испытанием все отливки подвергали кондиционированию при относительной влажности воздуха 50% и температуре 20±2⁰С согласно ГОСТ 13523-78. Массу 1м² отливок определяли согласно ГОСТ 13199-88; Толщину и плотность отливок определяли по ГОСТ 27015-86; прочность отливок при растяжении по ГОСТ 13525.1-79. Модуль сдвига бумагоподобных материалов определяли методом высокочастотных крутильных колебаний на установке УРОМС конструкции Ерыхова Б.П. согласно ГОСТ 13-163-83.

Определение сопротивления потоку воздуха и коэффициента проницаемости

Сопротивление образцов потоку воздуха определяли согласно ГОСТ 25099-82. Определение коэффициента проницаемости по масляному туману производили нефелометрическим методом. Сущность его заключается в определении отношения концентрации масляного тумана, прошедшего через фильтрующе-поглощающую коробку, к концентрации масляного тумана до фильтрации. Концентрацию масляного тумана до и после фильтрации измеряли с помощью фотометра по изменению величины соответствующих световых потоков.

Коэффициент проницаемости вычисляют по формуле:

$$K = \frac{I}{I_D} \frac{10^D}{10^{D_0}} \frac{I_{cc}}{I_{cc_0}},$$

где I , $I_{сс}$ и I_D - соответственно отсчеты по шкале микроамперметра фотометра при измерении светового потока, рассеиваемого аэрозолем, прошедшим через коробку, чистым воздухом и исходным аэрозолем; D и D_0 - сумма оптических плотностей нейтральных светофильтров, устанавливаемых по пути световых потоков, соответственно / и 10.

При $I > 10 I_{сс}$ величину $I_{сс}^B$ в расчетах не учитывали.

Принципиальная схема установки для измерения коэффициента пропускания масляного тумана представлена на рисунке 1.

Оценка линейной плотности минеральных волокон

В расчетах линейной плотности стеклянных, базальтовых и каолиновых волокон, т.е. при определении количества волокон в единице объёма, использовали выражение, используемое для оценки линейной плотности волокон технической целлюлозы

$$N_v = \frac{P_0}{P_v} \frac{l}{V_v},$$

где: N_v - количество волокон в единице объёма, $см^3$; P_0 - плотность отливки, $г/см^3$; P_v - плотность волокна, $г/см^3$; V_v - объём занимаемый одним волокном, $см$; Дополнительная линия воздуха при работе с двумя, аэрозольными фильтрами



Рисунок 1.

Принципиальная схема установки для измерения коэффициента пропускания масляного тумана:

1 - ввод воздуха от линии сжатого воздуха; 2 - манометр; 3 - генератор масляного тумана; 4 –отделитель крупных фракций масляного тумана; 5, 9, 11, 14, 17, 18, 20 – регулирующие вентили; 6, 12 – аэрозольные нефелометры; 7, 13, 15, 16, 19, 21 - расходомеры; 8 - переключатель потока масляного тумана; 10 - испытываемая фильтрующая коробка.

Максимально возможное количество волокон в единице объема составляет:

$$N_v^{max} = \frac{l}{d^2 l},$$

где N_v^{max} – максимально возможное количество волокон в единице объема, см³.

Объем, занимаемый одним волокном, легко можно рассчитать по формуле:

$$V_v = l d^2,$$

Где l - средняя длина волокна, см; d - средний диаметр волокна, см;

Определение концентрации ионов алюминия в растворе

К анализируемому раствору соли алюминия прибавляли заведомый избыток титрованного раствора ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) и нагревали для ускорения реакции. Избыток ЭДТА оттитровывали 0,006М раствором сульфата цинка в присутствии дитизона, служащего индикатором появления избытка цинка. Реакцию проводят в гомогенной среде, прибавляя к раствору этиловый спирт, в котором растворяются дитизон и дитизонат цинка. Переход окраски от зелёной к серовато-красной показывает конец обратного титрования.

Ход определения:

Для определения содержания алюминия к анализируемому раствору, содержащему 5-20 мг алюминия в 10-15 см, прибавляют 25 см 0,05М раствора ЭДТА и 10 см ацетатного буферного раствора. Нагревают, доводя до кипения в течение 2-3 мин, охлаждают, а затем добавляют столько этилового спирта, чтобы к концу титрования получился 40 - 50% раствор. В полученную смесь вводят 1 см³ раствора дитизона и оттитровывают избыток ЭДТА раствором сульфата цинка.

Концентрацию алюминия (мг/дм³) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{1000 \cdot 1,349 \cdot (V_1 - V_2)}{V}$$

Где V_2 -объем раствора соли цинка, пошедший на титрование рабочей пробы, см³; V_1 -объем раствора соли цинка, пошедший на титрование холостой пробы, см³; V - объем пробы, см³; 1,349 - количество мг алюминия, реагирующего с 1 см 0,05М раствора ЭДТА.

Статистическую обработку результатов проводили методами, общепринятыми в исследованиях химической переработки древесины при уровне значимости $q = 0,05$. Наличие «выскакивающих» значений определяли с использованием критерия Стьюдента.

2.2. Образование бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон

Бумага, картон и многие бумагоподобные материалы представляют собой композиционные материалы. Необходимость совершенствования их потребительских свойств вызвана требованиями расширяющихся областей их применения, прямым заказом экономики. Комплекс новых свойств достигается варьированием природы армирующего компонента, в качестве которого выступают волокнистые материалы - целлюлоза, древесная масса, волокна нерастительного происхождения, а также связующего компонента, в

качестве которого используют органические, в основном синтетические и неорганические полимеры.

Понятие «композит» используется не однозначно, с определенными ограничениями в различных отраслях современной техники. В авиакосмическом материаловедении полимерными композиционными материалами называют лишь такие, в которых имеется полимерная матрица и закономерное распределение усиливающих наполнителей. Матрица - это непрерывная полимерная фаза, в объеме которой распределены частицы наполнителя, имеющие четко выраженную границу раздела с полимером.

Итак, композиты (которые также называют композиционными материалами) состоят как минимум из двух частей: связующего и наполнителя (армирующего компонента). Выигрыш в механических показателях связан с высокой прочностью тонкодисперсного наполнителя, например, стеклянных, борных или графитных волокон. Связующее в таких системах служит как для придания им упругих свойств, так и для распределения напряжения между отдельными волокнами. При этом прочность во многом определяется взаимодействием между волокнами и полимерной матрицей (адгезией) и регулярностью расположения волокон в объеме композита. Закономерное распределение волокон обуславливает анизотропию прочности, в строгом соответствии с тем, как будут распределяться эксплуатационные напряжения.

Композиты обладают повышенной устойчивостью к воздействию тепла, существенно превосходящей термостойкость связующих. Это качество обусловлено повышенной термостойкостью армирующего компонента (например, базальтовые волокна до 840°C, борных волокон до 2300°C) и их высокой теплопроводностью, которая способствует более равномерному распределению поступающего тепла. Термическое напряжение - произведение модуля упругости на коэффициент линейного расширения - у композитов почти на порядок ниже, чем у металлов. Однако как прочность, так и

теплостойкость определяется не только компонентным составом, но зависят и от структуры.

2.3. Структура бумагоподобных материалов

Основой технологии бумаги, равно как и бумагоподобных композиционных материалов, является обеспечение условий связеобразования. Всеобъемлющее значение связей делает этот процесс центральным в формировании прочности и многих других показателей качества материалов волокнистого характера.

Каждый материал обладает определенным внутренним строением. Понятие структуры как определенной взаимосвязи и взаиморасположения составных частей, обуславливающих строение материала, включает такие характеристики, как объем, соотношения размеров ингредиентов, изотропию, типы связей отдельных структурных элементов, а также влияние среды, из которой создается материал. Структура направленно формируется в технологическом процессе и ее можно рассматривать как результат взаимовлияния рецептурных и технологических факторов на потребительские свойства произведенного материала.

Волокнистые бумагоподобные материалы имеют характерные особенности структуры, которые определяются, прежде всего, капиллярнопористым коллоидным строением, обуславливающим такие свойства, как гигроскопичность, деформация при увлажнении, необратимость изменения свойств при усадочных явлениях, механических воздействиях и сушке.

Бумагоподобные материалы отличаются неоднородным составом структурных элементов, который имеет сложную исходную композицию и включает волокна различной природы, размеров, формы и обработки, а также вспомогательные вещества связующего, наполняющего, фиксирующего и иного характера. Структура бумагоподобных материалов характеризуется многообразием типов взаимодействия компонентов, которое определяет

наличие связей, возникающих между ними в процессе изготовления листа. Это взаимодействие во многом обуславливает механические и ряд других свойств бумагоподобных материалов. Структуре таких материалов присуща анизотропия распределения, ориентации и взаимодействия структурных элементов в объеме листа, связанная с особенностями технологии. Значительная неоднородность свойств бумагоподобных материалов приводит к необходимости оценивать не только среднестатистические значения тех или иных характеристик, но также ориентироваться на их вариацию.

При изучении и оценке структуры бумагоподобных материалов различают два подхода.

Первый - изучение микроструктуры. Микроструктура в значительной степени определяет деформационные, прочностные, оптические и другие свойства бумагоподобных материалов. Характер микроструктуры определяется, прежде всего, физико-химическим строением волокнистых компонентов. К микроструктуре относят круг вопросов, определяемых термином консолидация листа, то есть целостность, сомкнутость, связанность материала, а также вопросы ориентации, взаимодействия в структуре листа и фракционного распределения первичных структурных элементов, в том числе и волокон по толщине листа.

Второй подход при оценке структуры бумагоподобных материалов - это изучение макроструктуры, то есть строения агрегированных вторичных элементов пространственной структуры и распределение волокон в объеме и на поверхности бумагоподобного материала. Неоднородность физических свойств, в том числе колебание плотности на различных участках полотна, непосредственно связана с характером распределения волокон в листе.

Как показано в основополагающих работах, поведение бумагоподобных материалов при механических воздействиях на них определяется следующими основными факторами микроструктуры и макроструктуры листа:

- сцеплением волокон, зависящим от площади контакта волокон и

- характера межволоконных сил связи;
- свойствами волокон (их прочностью, гибкостью, геометрическими размерами);
 - взаимным расположением, плотностью упаковки, ориентацией волокон и их фракционным составом;
 - равномерностью распределения массы волокнистых компонентов по площади листа;
 - присутствием вспомогательных веществ и добавок.

Бумагоподобные материалы характеризуются значительным разнообразием используемых волокон. Помимо растительных волокон их основой могут быть синтетические полимерные волокна (полиамидные, полиолефиновые и др.), искусственные волокна (вискоза, ацетилцеллюлоза и др.), натуральные химические волокна (шерсть, шелк и др.), металлические волокна, волокна на основе нитевидных кристаллов, различные виды минеральных волокон и т.д. Поскольку предметом данной работы является технология бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон, то наибольшую информацию об их свойствах и характеристиках можно получить на основании сравнительного анализа со свойствами и характеристиками целлюлозных волокон. Именно принципиальные отличия целлюлозных и минеральных волокон предопределили различное поведение сравниваемых объектов в гидросуспензиях, влажных и сухих образцах бумагоподобных материалов.

Целлюлоза является природным полимером сложной, но в определённой степени правильной структуры. Принятая химическая структура макромолекул целлюлозы представляет собой цепь с пространственно правильным строением. Жесткость макромолекул целлюлозы объясняется внутримолекулярными водородными связями. Общее представление об этих связях было первоначально введено Германсом, предположившим, что гидроксильные группы при третьем и шестом атомах углерода могут

образовать водородные связи со смежными атомами кислорода.

Ультраструктура целлюлозного волокна очень сложна и до конца еще не выяснена. Из природных волокон можно выделить элементы шириной более 0,2 мкм, видимые в микроскоп, которые называют фибриллами. Более мелкие элементы, лежащие на пределе видимости светового микроскопа, диаметром от 0,03 до 0,2 мкм называют микрофибриллами. Фибриллы - это пучки микрофибрилл, состоящих из еще более мелких элементов, названных Кларком нанофибриллами. Нанофибриллы - это пучки кристаллитов целлюлозы диаметром порядка 3 нм, которые, в свою очередь, состоят из макромолекул целлюлозы, связанных в боковом направлении водородными связями.

Безусловно, важнейшим фактором в образовании межволоконных связей в бумажном полотне является взаимодействие целлюлозы с водой. При размоле целлюлозы облегчается доступ воды к гидроксилам, что приводит к увеличению степени набухания целлюлозных волокон, набухание способствует интенсификации процесса разрыва или ослабления связей внутри волокна. Развитие подвижности, пластичности и гибкости волокон в результате ослабления их внутренней структуры, способствует увеличению площади контактов волокон при формовании бумаги и образованию межволоконных связей за счет включения в водо-водородную, а затем, в процессе сушки, и в водородную связь гидроксильных контактирующих волокон.

Минеральные волокна по своим свойствам и механическому поведению резко отличаются от целлюлозных волокон. Структура, прочность, поверхностные свойства минеральных волокон определяются видом исходного материала и методом получения минеральных волокон. Эти сведения о минеральных волокнах подробно освещены в ряде работ. В каждом конкретном случае предысторию минеральных волокон необходимо тщательно анализировать и учитывать, поскольку важные для получения и использования бумагоподобных материалов характеристики во многом

определяются видом волокна и способом их производства.

Внутренняя структура минеральных волокон принципиально иная, чем целлюлозных волокон. Отсутствие в минеральном волокне более тонких образований типа фибрилл и микрофибрилл предопределяет кардинальное различие в процессе взаимодействия с водой и межволоконном связеобразовании. В минеральных волокнах возможны микрокристаллические образования. Так, каолиновые (алюмосиликатные) волокна, благодаря кристаллизационной способности и высокому поверхностному натяжению соответствующих расплавов, обладают микрокристаллическим строением. Считается, что стеклянные волокна имеют аморфное строение. Поверхностная кристаллизация под влиянием внешних факторов, например, термообработки, может вызывать образование дефектов на границе с аморфной средой, главным образом, микротрещин. В работе указывается, что внутренняя поверхность стеклянных волокон представлена только микротрещинами. При этом химический состав минеральных волокон различного вида является достаточно сложным и весьма разнообразным.

Особое значение для формирования структуры и решающее значение для межволоконного взаимодействия в бумагоподобных материалах на основе минеральных волокон приобретают следующие факторы:

- состояние поверхности волокна (гладкая, шероховатая или пористая);
 - форма поперечного сечения волокна (круглая, овальная или звездчатая форма).
- состояние поверхности обуславливает весьма сложные распределения напряжений в структуре соединения;
- величина и постоянство диаметра волокна, а так же фракционный состав по длине волокна. Эти характеристики определяют такие важные показатели, как число волокон в единице объема системы и удельную поверхность волокон.

Одной из основных характеристик структуры волокнистых материалов является их прочность. Еще полвека назад Гелей определил, что прочность

полотна бумаги зависит от сочетания трех факторов: прочностиволокна; степени сопротивления выдергиванию волокон из полотна, вследствие трения между волокнами; прочности и числа связей между волокнами. Эти характеристики вполне применимы для бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон. Согласно современным представлениям трение между волокнами определяется прочностью контактов, что эквивалентно числу связей и их прочности. Поэтому прочность полотна можно в упрощенном виде определить как сочетание прочности единичных волокон, прочности и числа связей между волокнами. Более сложное и точное определение прочности, связанное с оценкой структурно-деформационных факторов, будет представлено в последующих главах.

Специалистам по технологии бумаги хорошо известно, что по анализу зоны разрыва исследуемого образца возможна качественная оценка прочности листа. Если по месту разрыва видны части выдернутых из листа волокон, прочность мала, при этом недостаточна именно прочность связей. При высокой интенсивности межволоконного взаимодействия волокна прочно закреплены в листе, поэтому происходит разрыв самих волокон. Помимо естественного и тривиального вывода о важности межволоконного связеобразования из приведенных рассуждений, следует вывод о приближающейся к нулевой прочности волокнистых материалов при малой прочности межволоконных связей.

Измерение показателей прочности волокнистого материала дает первичную информацию о степени развития межволоконного связеобразования. В таблице 1 приведены выбранные из массива данных минимальные и максимальные результаты для образцов бумаги из целлюлозных и минеральных волокон по оценке показателей прочности при растяжении.

Таблица 1. - Сравнительные показатели прочности

Показатели прочности при растяжении	Композиция образца			
	Целлюлоза		Минеральные волокна	
	min	max	min	max
Начальный модуль упругости, МПа	2600	15000	1,4	230
Разрушающее напряжение, МПа	13	100	0,025	4,4

Для образцов из целлюлозного волокна выборка осуществлялась из лабораторных отливок, выполненных из шести видов целлюлозы в не размолотом и размолотом до различных степеней помола состояния.

Образцы на основе минеральных волокон выбирались из лабораторных образцов, выполненных из пяти видов каолиновых и базальтовых волокон без связующих и со связующими. Отлив осуществлялся в сравнимых условиях, на одном листоотливном аппарате ЛОА-2. Показатели прочности определялись в соответствии со стандартной методикой.

Анализируя данные таблицы 1, следует отметить, что минимальные результаты соответствуют неразмолотой целлюлозе и минеральным волокнам без связующего. Показатели прочности для целлюлозных отливок в десятки - сотни раз превышают таковые для образцов из минеральных волокон. Это свидетельствует о низкой способности у минеральных волокон к связеобразованию по сравнению с целлюлозными волокнами и свидетельствует о принципиальном отличии механизмов связеобразования и указывает на минимальное влияние прочности самих минеральных волокон на прочность бумагоподобных материалов.

Межволоконное связеобразование в традиционном бумажном листе, которое и в настоящее время является объектом исследования, определяется, главным образом, эффектами взаимодействия целлюлозы с водой, усиливающимися в процессе размола - набуханием, гидратации, фибрилляции,

что ведет к повышению гибкости, пластичности волокон и, в конечном счете, увеличению площади контактов и прочности связей.

Принципиальное отличие материалов на основе минеральных волокон от таковых из растительных волокон определяется отсутствием вышеперечисленных эффектов взаимодействия с водой. Поэтому для обеспечения даже незначительной по сравнению с бумагой из целлюлозы прочности, необходимой для последующей эксплуатации, требуется вовлечение соответствующих связующих веществ в процесс межволоконного взаимодействия.

Известно, что деформационно-прочностные свойства материалов, изготовленных из волокон и склеивающего вещества связующего, зависят при прочих равных условиях, от трех факторов: адгезии, аутогезии и когезии веществ, составляющих данную систему.

Адгезией называется молекулярная связь, возникающая между поверхностями разнородных тел, приведенных в контакт. По своей природе адгезионные силы различны. Они могут быть гетеро- и гомополярными, водородными, силами Ван-дер-Ваальса.

Аутогезия - это прилипание однородных тел. Природа сил сцепления в данном случае всегда одинакова как для одной, так и для другой поверхности (например, дисперсионные + дисперсионные, ионные + ионные).

Когезия - это сцепление молекул, атомов, ионов вещества между собой в объеме тела. Обуславливается когезия самыми различными силами: Ван-дер-Ваальса, водородными и химическими связями.

В ограниченном масштабе объем, включающий взаимодействие армирующего компонента (участок минерального волокна) со связующим компонентом может рассматриваться с общих позиций как клеевое соединение. Система, составляющая клеевое соединение, в действительности учитывает взаимное влияние компонентов друг на друга. Рассматривают девятислойную симметричную систему клеевого соединения, подразделяя на

слои следующим образом (рисунок 2). Центральный слой 5 клеевого соединения определяют как собственно слой адгезива. Под влиянием сил поверхностного натяжения и межфазного взаимодействия граничные слои адгезива 4 и 6 изменяются. Соответственно слоями 3 и 7 символически обозначают явление адгезии (межмолекулярное и/или химическое взаимодействие). Под их влиянием изменяется поверхность склеиваемого материала. Эта измененная поверхность обозначается как предповерхностные слои 2 и 8. Она отличается от склеиваемого материала по физико-химическим параметрам, а если имеет место взаимодиффузия концов сегментов соответствующих макромолекул то можно говорить и об изменении химического состава. Слои 1 и 9 представляют собой неизменный склеиваемый материал.

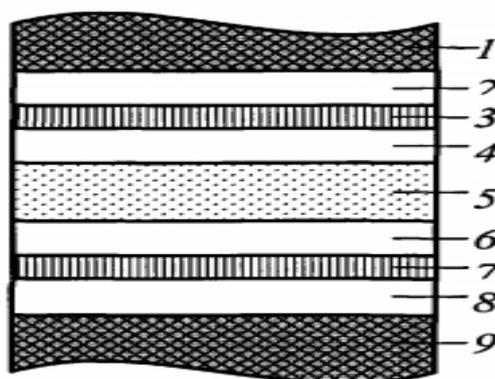


Рисунок 2. Полная схема клеевого соединения:

1, 9 - неизменный субстрат; 2, 8- предповерхностный слой субстрата; 3, 7 - адгезия (межмолекулярное и химическое взаимодействие); 4, 6 - слой адгезива, измененный под влияние.

Отметим, что взаимное влияние слоев 2 и 4, а также слоев 6 и 8 может приводить в том числе к взаимодиффузии концов сегментов соответствующих молекул, в результате чего изменяются не только физикохимические параметры слоев, но, строго говоря, и их химический состав.

Разрушение соединения по слою 1 или 9 при нагружении классифицируют как когезионный характер разрушения клеевого слоя по материалу.

Разрушение слоя 5 классифицируют как когезионный характер разрушения клеевого слоя по адгезиву (по связующему). При разрушении по слою 3 и 7 - адгезионный характер разрушения. Наиболее часто фиксируют смешанный характер разрушения, если условия образования клеевого соединения приближаются к оптимальным.

Бумагоподобные композиционные материалы, являющиеся объектом исследования в настоящей работе, являются сложными гетерогенными структурами, состоящими из минеральных волокон, которые отличаются разнопрочностью и имеют полидисперсный состав по длине волокна, и из минерального связующего на основе гидроксидов металлов, состав и активность которого зависит от среды осаждения и ряда других факторов.

Взаимосвязь структуры и свойств данного вида материалов определяется, в первую очередь, четырьмя характеристиками:

- модулем упругости и разрушающим напряжением связующего;
- характером распределения связующего на армирующем компоненте (минеральном волокне);
- удельным количеством связующего;
- взаимодействием связующего с поверхностью волокна (адгезионной способностью).

Числовые значения характеристик модуля упругости и разрушающего напряжения связующего могут значительно отличаться от значений этих характеристик минерального волокна, что наряду с характером распределения связующего, обуславливает форму кривой зависимости напряжение - деформация (рисунок 2.). В первом варианте деформация разрушения достаточно значительна.

Увеличение содержания связующего более 10%, приводит к изменению кривой зависимости напряжение - деформация. Она принимает форму варианта 2 или варианта 3 - при сплошной матрице. Это можно объяснить как изменением характера распределения связующего, так и изменением

взаимодействия связующего с поверхностью волокна, что влияет на тип разрушения многофазной структуры. При этом модуль упругости и прочность материала возрастают, а величина деформации разрушения снижается. Очевидно, адгезия связующего с волокном и тип разрушения структуры при приложении нагрузки зависит от состава и формы минерального связующего, которые определяются многими технологическими факторами. Вследствие этого бумагоподобный композит может проявлять самые различные свойства, то есть вести себя как хрупкий материал или материал, обладающий сложной текучестью.

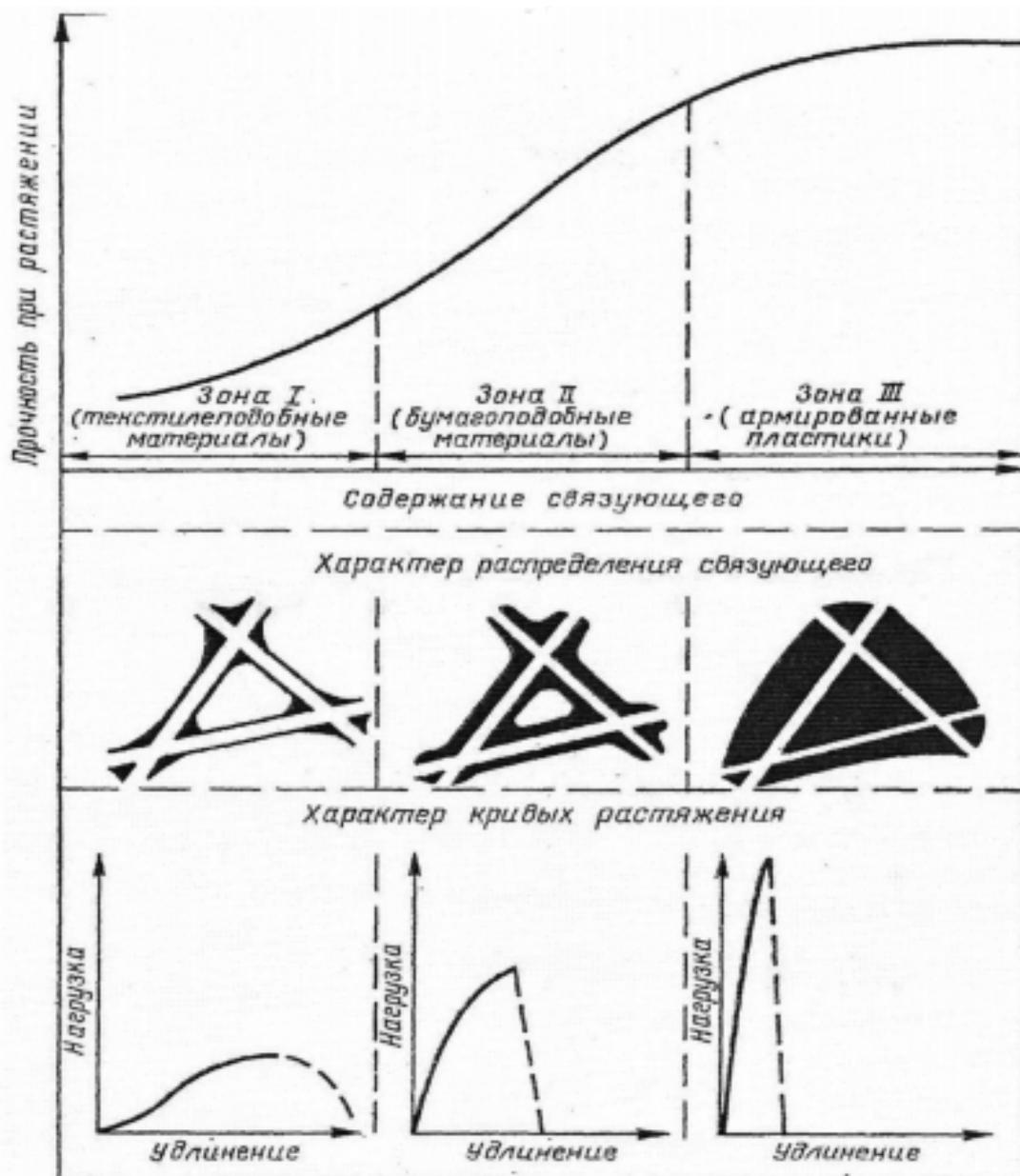


Рисунок 3. - Основные типы структур материала в зависимости от содержания связующего и их поведение при испытании.

Достаточно большое влияние на структуру бумагоподобного композита оказывают свойства волокна, такие как удельная поверхность, состояние поверхности, фракционный состав, показатель относительной длины (отношение средней длины волокна к среднему диаметру), модуль упругости и разрушающее напряжение.

Первые два фактора будут влиять на характер распределения связующего и адгезию связующего с волокном. При этом необходимо учитывать когезионную прочность связующего и волокна наряду с адгезией связующего к волокну. Желательно, чтобы энергия адгезии и когезии по своим величинам были близки. В этом случае структура будет сформирована наиболее рационально. Фракционный состав и показатель относительной длины волокна влияет на эффект упрочнения композита. Перемещение и деформация дисперсной фазы в композите, как правило, ограничены. В результате этого в местах нарушения непрерывности волокна возникают значительные концентрации напряжения. Поэтому можно ожидать, что повышение относительного содержания мелкого волокна в композите приведёт к снижению упругости и прочности композита. Вместе с тем с уменьшением диаметра волокна возрастает удельная поверхность клеевого контакта, что положительно сказывается на механических характеристиках композита. При превышении относительной длины волокна критической величины повышаются в сильной степени деформационно-прочностные свойства композита. Повышение модуля упругости и разрушающего напряжения армирующего волокна улучшает механические свойства композита в случае высокой эффективности связующего. Разброс свойств компонентов и состояние поверхности раздела фаз в композите могут оказывать существенное влияние на характеристики материала. Поэтому выявление влияния ведущих факторов и надежности материала в целом приобретает

особое значение.

2.4. Формирование прочности в бумагоподобных композита

Отсутствие активного взаимодействия минеральных волокон с водой предопределяет практически полную неспособность у них к заметному межволоконному взаимодействию по механизму связеобразования растительных волокон в бумаге. Это подтверждается как производственным опытом, так и соответствующими источниками. Поэтому основной проблемой при изготовлении из минеральных волокон листовых или рулонных материалов методами бумагоделательного производства является подбор соответствующего связующего. Без упрочняющих добавок листовые материалы на основе минеральных волокон или вообще невозможно изготовить, или они получаются настолько не прочными, что непригодны к практическому использованию.

Применение в качестве упрочняющей добавки растительных или термопластичных синтетических волокон способствует упрочнению материалов на основе минеральных волокон, но одновременно существенно снижает уровень достоинств последних. Сами растительные волокна не обладают необходимой термо-, хемо-, биостойкостью. Введение в композицию растительных волокон или термопластичных полимеров в качестве упрочняющих добавок в значительной степени уплотняет структуру материала, что делает их непригодными в большинстве случаев для использования в качестве фильтровальных материалов из-за резкого увеличения сопротивления фильтрации.

Таким образом, с целью обеспечения заданных характеристик материалов, обусловленных природой минеральных волокон, в большинстве случаев следует отказаться от растительных волокон и синтетических полимерных связующих и перейти на связующие неорганического характера. Подбор связующих неорганического характера должен основываться согласно

адсорбционной теории адгезии на аналогичном характере природы волокон и связующих. Наиболее характерный пример из технологии бумаги - тесное сходство между целлюлозой и крахмалом и, как следствие, высокая эффективность связующих на основе крахмала в производстве бумаги и картона.

Систематических планомерных исследований по применению неорганических связующих в производстве листовых материалов из минеральных волокон методами технологии бумаги практически не проводилось. Незначительное число публикаций, имеющих отношение к данному вопросу, не дает возможность не только обосновать и рассчитать основные параметры технологического процесса, но даже оценить перспективу практического использования неорганических связующих в производстве листовых бумагоподобных композитов на бумагоделательных машинах.

Вышеизложенное обусловило разработку основ технологии упрочнения композитов, состоящих только из минеральных волокон, и получения материалов с возможно более широким диапазоном прочностных характеристик.

Определенные теоретические предпосылки говорят о том, что для многих минеральных волокон эффективной упрочняющей добавкой могут быть полигидроксоаквоацидокомплексы алюминия (в дальнейшем полиядерные комплексы или гидроксид алюминия), образующиеся при гидролизе различных его соединений, сопровождаемом активным регулированием рН среды. Соединения алюминия широко используются в качестве добавки широкого спектра действия в композиции очень многих видов обычной бумаги. Согласно многочисленным данным, продукты гидролиза соединений алюминия могут образовывать мостики между соседними волокнами, существенно повышая прочность бумаги.

Взаимодействия гидроксидов алюминия с целлюлозными волокнами

осуществляется благодаря вовлечению гидроксильных групп волокон в координационную сферу полиядерного комплекса алюминия в момент образования в гидросуспензии волокон. Поэтому можно предположить, что минеральные волокна, на поверхности которых будут находиться достаточное количество реакционноспособных по отношению к алюминию лигандов, могут вступать в координационное взаимодействие с активными формами гидроксида алюминия. В литературе имеются указания на возможность использования соединений алюминия для упрочнения материалов на основе минеральных волокон, но они слишком фрагментарны, чтобы быть основой для практического применения соединений алюминия в указанном качестве.

Необходимость получения объемлющей информации привела к проведению экспериментальных работ. Использовали стеклянные, базальтовые и каолиновые минеральные волокна. Сведения о методах их получения, основных характеристиках, взаимодействии с водой и различными растворами, методах оценки различных свойств содержится в ряде источников.

Стеклянные волокна, которые подразделяются на следующие виды:

- микротонкие базальтовые волокна (средний диаметр менее 0,5 мкм);
- ультратонкие базальтовые волокна (средний диаметр 0,5-1,0 мкм);
- супертонкие (средний диаметр 1,0-3,0 мкм);
- бакоровые.

Используемые в работе стеклянные волокна имеют следующий химический состав:

Базальтовые волокна диаметром 0,2 мкм: SiO_2 - 75%, Al_2O_3 - 8,2%, Fe_2O_3 - 1,2%, Na_2O - 6,2%, CaO - 9,6%.

Базальтовые волокна диаметром 0,7 мкм: SiO_2 - 72%, Al_2O_3 - 8,4%, Fe_2O_3 - 1,5%, Na_2O - 6,6%, CaO - 11,0%.

Бакоровые волокна - волокна, полученные по специальной технологии, обладают исключительно высокой термоустойчивостью. Волокна

высокоэластичные, имеют капиллярную форму, высокую пористость и гидрофильность. Бакоровые волокна содержат оксиды алюминия, натрия, циркония.

Базальтовые волокна имеют практически все положительные свойства стеклянных волокон, но отличаются при этом большей термоустойчивостью, износостойкостью и значительно меньшей гигроскопичностью. В настоящей работе использовались базальтовые волокна диаметром 1,1 мкм следующего состава: SiO_2 - 50%, Al_2O_3 - 12%, CaO - 16%, Fe_2O_3 -22%, P_2O_5 -0,25%.

Каолиновые волокна относятся к типу алюмосиликатных волокон. Каолиновые волокна в России производят дутьевым методом из технического глинозема и кварцевого песка. Химический состав используемого в работе каолинового волокна диаметром 1,9 мкм: SiO_2 - 49 % Al_2O_3 - 50 %, Fe_2O_3 - 0,8 %, CaO -0,2 %, P_2O_5 - 0,2 %.

2.5. Исследование структуры материалов из минерального волокна микроскопическими методами

Данные о межволоконном связеобразовании в материалах на основе минеральных волокон, полученные в результате оценки показателей прочности образцов бумагоподобных композитов, так и определения энергии водородных связей с участием гидроксильных групп, позволили заключить, что использование в качестве связующих полигидроксокомплексов алюминия способствует развитию связеобразования и получению упрочненных композитов. Однако для объемлющего представления их необходимо дополнить данными о распределении связующих в структуре бумагоподобных композитов, о характере микроструктуры композитов в целом. Помимо сведений о характере поверхности исследуемых минеральных волокон, их размерах - длине и диаметре, несомненный интерес представляют данные о распределении волокон в листе, степени извитости и переплетения, о микроразделах контакта между отдельными волокнами и связующим.

С этой целью проведено микроскопическое исследование образцов материалов на основе минеральных волокон в присутствии различных количеств связующего и без него, а также самих связующих при изменяющемся состоянии среды методами световой и электронной микроскопии.

Светомикроскопическое исследование образцов выполняли на микропрепаратах, изготовленных на стандартных предметных стеклах размером 2x25x75 мм. Для изготовления микропрепарата на поверхность предметного стекла помещали образец плоского материала, который накрывали покровным стеклом толщиной 0,18 мм. Изучение поверхности и внутренней структуры образцов проводили на микроскопе МББ-1 в обычном проходящем белом свете с применением объективов x20 и водоиммерсионных - x40, x70, а также в режиме фазового контраста с объективами x10Ф, x20Ф, x40Ф. Двойное лучепреломление внутренней структуры образцов выявлялось в поляризованном свете, получаемом поляризационными светофильтрами.

Микрофотосъемку образцов через световой микроскоп проводили автоматической микрофотонасадкой МФНЭ-1У4,2 на цветные фотопленки типа Kodak. Для определения масштаба микрофотоснимков на всех ступенях увеличения провели съемку объектмикрометра ОМП ГОСТ 7513-55, имеющего цену делений 0,01 мм.

Изучение поверхности образцов также выполняли на увеличениях от 600 до 7200 раз в сканирующем электронном микроскопе JSM-32С фирмы Jeol. Предварительно образцы монтировали на предметные столики и затем покрывали пленкой сплава Pd+Au на установке ионного напыления JFC-1100 фирмы Jeol. Фотосъемка стереоизображений проведена фотокамерой Mafiya 6x7 см на черно-белую пленку FomapanClassic.

Морфометрические показатели изучаемых образцов - диаметр волокон, размеры связующих компонентов и включений получали путем измерения данных структур штангенциркулем на светомикроскопических фотографиях, масштаб увеличения которых определен при помощи объектмикрометра.

Кроме этого на фотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, параметры структур образцов измеряли при помощи светового микроскопа МБС-9 измерительным окуляром х8.

Математическую обработку и составление графиков зависимостей между изучаемыми величинами проводили на персональном компьютере с помощью редактора MicrosoftExcel, текстовое описание выполнено при помощи редактора MicrosoftWord. Перевод микрофотографий в цифровой вид осуществлено сканером EpsonPerfection2480 Photoc последующим монтажом и обозначением в графическом редакторе AdobePhotoshopверсии 8.0.

Для измерения длины волокон минеральных материалов первоначально требуется подготовить светомикроскопические препараты для работы в проходящем свете. С этой целью готовили чистые стандартные предметные стекла (2x25x75мм) и покровные стекла (0,18x20x20). В качестве инструмента для взятия проб волокон использовали остроконечный, изогнутый медицинский пинцет, губки у которого тщательно пригнаны друг к другу таким образом, что они смыкаются по плоской поверхности. Первоначально на предметное стекло наносили сплошной очень тонкий слой жидкого минерального масла. Это связано с тем, что при взятии волокон из массы образца, они электризуются и устойчиво не удерживаются своим весом на предметном стекле. Кроме того, поскольку в качестве измеряемого материала наряду с относительно толстыми, использовали весьма тонкие волокна, толщиной 1,0 - 0,1 мкм, слой масла, соприкасаясь с волокнами, придает им хорошую видимость при малых апертурах конденсора осветительной системы микроскопа. Затем над поверхностью предметного стекла из массы волокнистого образца извлекали 20 - 30 проб. В составе каждой пробы должны попадать все волокна данного микрообъема. Размер пробы выбирали минимальным с таким расчетом, чтобы число волокон в ней достигало нескольких десятков. В каждой пробе волокна должны быть наблюдаемы в микроскопе относительно свободно без плотного скопления. После нанесения

проб волокон на предметное стекло, на него помещали одно или два покровных стекла, которые по краям закрепляли липкой лентой и препарат этикетировали.

Измерение длины волокон на таких микропрепаратах выполняли при помощи светового микроскопа МББ-1, укомплектованного апохроматическими объективами высокой апертуры, например, АПОЮ с апертурой 0,40, а также АПО20 с апертурой 0,65. С данными объективами применяли компенсационные окуляры К7, помещенные в бинокулярный тубус АУ-12 1,5. Один из этих окуляров измерительный и содержит 100 делений окулярной линейки. Цена делений окулярной линейки определяется в мкм с объективами разных увеличений - 10 и 20 при помощи объектмикрометра ОМП, имеющего цену делений 0,01мм. Предметный столик микроскопа укомплектован препаратоводителем с линейками, расположенными в двух взаимно перпендикулярных направлениях и нониусом в 0,1 мм. Данный препаратоводитель модифицирован нами для возможности легкого и плавного перемещения препарата специальными рукоятками.

Длину волокон измеряли окулярной линейкой с записью результатов в делениях данной линейки в рабочем журнале. Процесс измерения длинных волокон, которые не помещаются целиком в поле зрения микроскопа, осуществляли по частям, с перемещением конца измеряемой части волокна в начало линейки при помощи препаратоводителя. При отсчете длины учитывали кривизну волокна. Принцип набора выборки измеряемых волокон состоит в измерении случайно встречающихся волокон любой длины. Для этого проводили измерение длины всех встречающихся волокон на отдельной площади препарата. В качестве выборки также использовали для измерения длины все волокна, которые пересекаются и соприкасаются с одним из наиболее длинных, выбранных в качестве опорного волокна.

Поскольку длина волокон в образце изменяется в очень большом интервале, число вариант измерений должно быть достаточно значительным и

составлять в зависимости от диапазона варьирования от 70 до 100 и более измерений. Результаты полученных измерений длины волокон в делениях окулярной линейки вносили из рабочего журнала в компьютер в редактор Excel, переводя в мкм, обрабатывали статистически и оформляли в виде диаграмм и графиков.

Микроскопическому анализу подвергали образцы материалов массой 15-25 г/м² из базальтовые волокна с диаметром 0,2 мкм и 0,7 мкм, базальтового и каолинового волокна без связующего и с расходом алюминий содержащего связующего 20, 40, 60, 80% к массе волокна, во всех рецептах считая по Al₂O₃. Микрофотография базальтовые волокна номинальным диаметром 0,2 мкм без связующего приведена на рисунке 3. Видно, что большинство волокон изогнутые, дугообразные, более тонкие сильно закручены в петли диаметром 5-6 мкм. Средний диаметр волокон (0,212±0,017) мкм. Диаметр волокон варьирует в интервале 0,510 - 0,822 мкм с коэффициентом вариации $v= 48,36$ %.

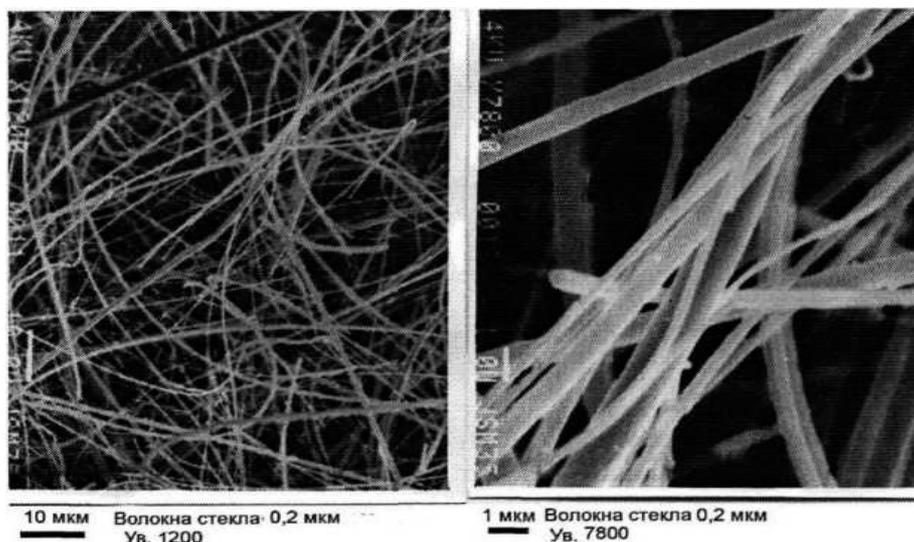


Рисунок 3. Микрофотография базальтовые волокна с номинальным диаметром 0,2 мкм без связующего

Волокна имеют однородную внутреннюю структуру. Двойным лучепреломлением света внутренняя структура волокон не обладает, то есть

волокна не имеют кристаллического строения. Поверхность волокон относительно ровная. Кривая распределения волокон по диаметру представлена на рисунке 4, по длине волокна - на рисунке 5.

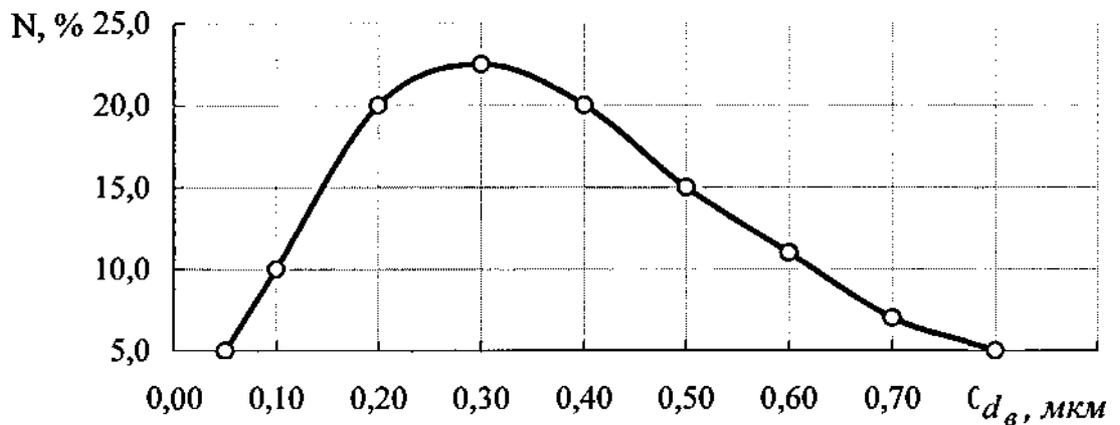


Рисунок 4. Распределение по диаметру базальтовые волокна с номинальным диаметром 0,2 мкм

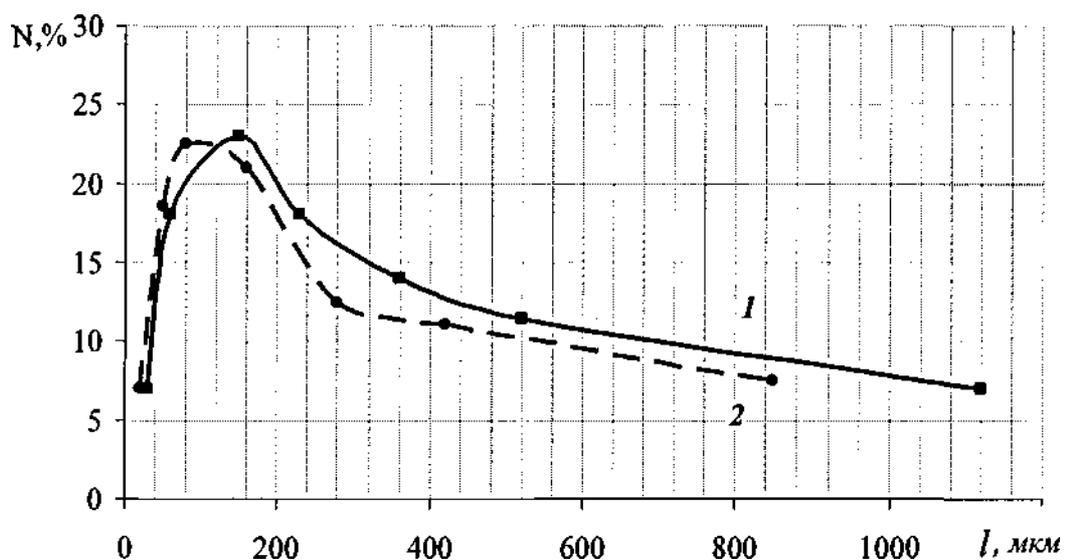


Рисунок 5. Распределение по длине базальтовые волокна номинальным диаметром 0,2 мкм: 1 - в исходном образце; 2 - в отливке

Как в отношении диаметра, так и по длине волоконная масса полидисперсна, причем в результате технологической операции формирования листа волокна укорачиваются, максимум смещается от 150 до 90 мкм, а волокон длиннее 1000 мкм вообще не обнаруживается.

Микрофотография композиции базальтовые волокна диаметром 0,2 мкм с расходом связующего 20 мас% приведена на рисунке 7а. Видно, что отдельные волокна покрыты так называемыми «глыбками» связующего с минимальным диаметром до 0,12 мкм. Эти глыбки слипаясь образуют агрегаты до 3,5 - 5,1 мкм в местах контакта волокон. В средних слоях волокнистого материала агрегаты связующего образуют округлые ячеистые промежутки диаметром до 5,8 мкм.

Базальтовые волокна диаметром 0,2 мкм с расходом связующего 40мас% 9 (рисунок 6) имеют относительно небольшую густоту покрытия связующим глыбками диаметром 0,09 - 0,19 мкм. В средних слоях волокнистого материала имеются массивы отложений связующего, расположенного более плотно, чем в варианте с расходом связующего 20мас%. При рыхлой упаковке стекловолокон связующий материал откладывается с большими свободными промежутками.

Базальтовые волокна диаметром 0,2 мкм с расходом связующего 60мас% (рисунок 7) характеризуются следующим. Элементарные глыбки связующего небольшие, диаметром 0,12 - 0,13 мкм. Они образуют в контактах волокон агрегаты, которые в местах сгущения волокон объединяются в слои с небольшими промежутками размером до 2,5 - 4,2 мкм. На световых микрофотографиях (рисунок 2.17а) связующее имеет структуру выпуклых трещиноватых агрегатов. В тоже время на снимках сканирующего электронного микроскопа (рисунок 2.17б) данные агрегаты чаще имеют вогнутые очертания, что, вероятно, связано с их дополнительным усыханием при высоком вакууме.

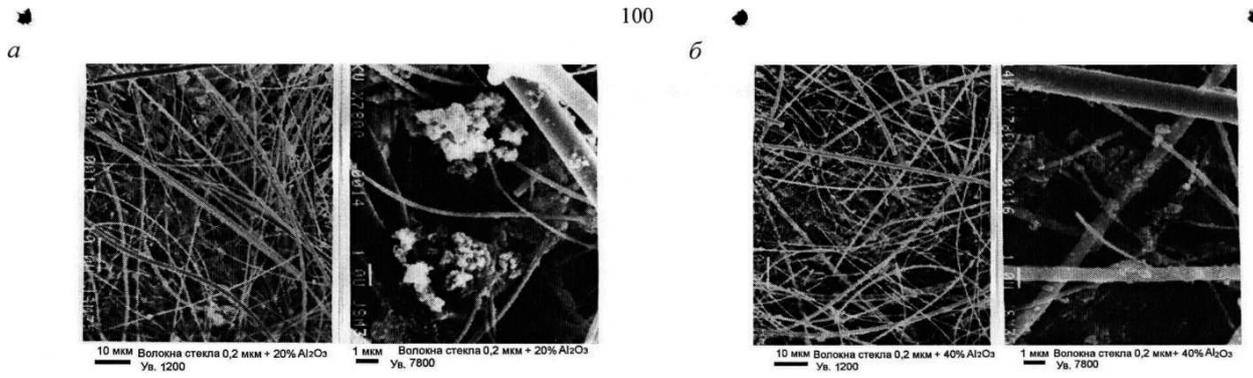
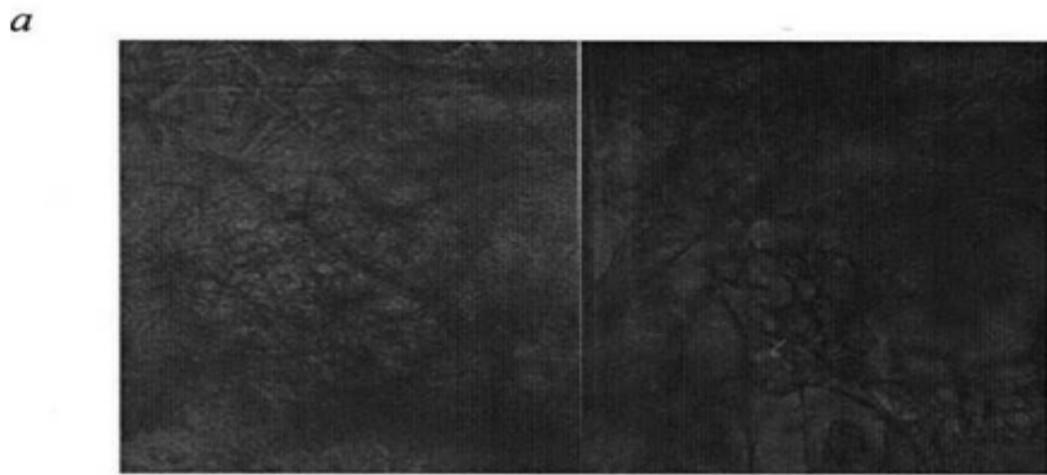


Рисунок 6. Микрофотографии базальтовые волокна номинальным диаметром 0,2 мкм, обработанного связующим при расходе: *a* - 20мас%; *б* - 40мас%



0,2 мкм Волокна базальта 0,2 мкм + 60 % Al₂O₃ 0,2 мкм Волокна базальта 0,2 мкм + 60 %

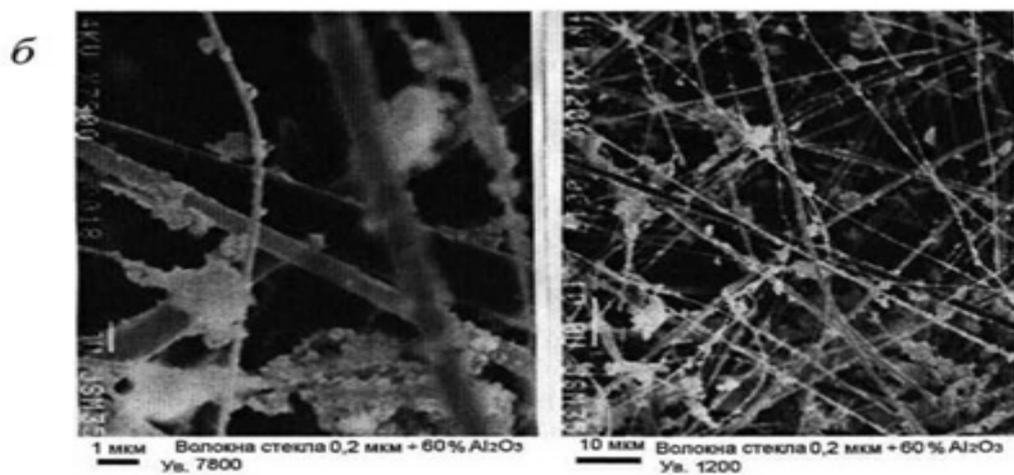


Рисунок 7. Микрофотографии базальтовые волокна номинальным диаметром 0,2 мкм, с расходом связующего 60мас%: **а-** в световом микроскопе; **б-** в электронном микроскопе

При увеличении расхода связующего до 80мас% (рисунок 9) картина качественно изменяется. Глыбки связующего диаметром 0,12 - 0,19 мкм наиболее плотно, по сравнению с предыдущими вариантами, покрывают поверхность свободных участков стекловолокон за пределами их взаимного контакта. В середине волокнистого материала образованы практически сплошные слои связующего с небольшими порами плавных очертаний.

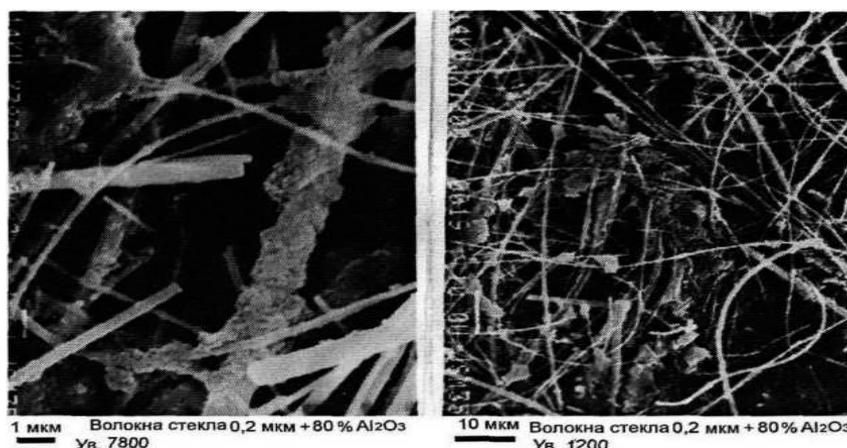


Рисунок 8. Микрофотография базальтовые волокна с номинальным диаметром 0,2 мкм с расходом связующего 80мас%

Поскольку распределение связующего на поверхности индивидуальных волокон определяется, в том числе удельной свободной поверхностной энергией, а расход связующего назначается по массе, то при увеличении диаметра волокна связующее может фиксироваться на его поверхности с некоторыми изменениями геометрических параметров. Если принять (для расчета) поверхность волокон как не имеющую шероховатости и дефектов, то поверхность волокон при переходе от использования партии, имеющей номинальный диаметр 0,2 мкм, к партии волокон диаметром 0,7 мкм должна уменьшиться в 3,5 раз при сравнимой массе волокон. В силу этого параметры

волокон и распределение по его поверхности связующего определяли дополнительно.

Структура и статистические параметры базальтовые волокна номинальным диаметром 0,7 мкм приведены на рисунках 10, 11 и 12



2 мкм Волокна базальт 0,7 мкм
Ув. 1200

2 мкм Волокна базальт 0,7 мкм
Ув. 4000

Рисунок 9.Базальтовые волокна номинальным диаметром 0,7 мкм

Большинство волокон прямолинейные или слегка дугообразные. Заметно изогнутые волокна диаметром 0,2 мкм и тоньше. Поверхность волокон ровная, внутренняя структура однородная. Двойным лучепреломлением света внутренняя структура волокон не обладает. Средний диаметр волокон составляет $0,678 \pm 0,165$ мкм. Диаметр волокон изменяется в интервале 0,244 - 1,626 мкм, с коэффициентом вариации $V = 56,74\%$

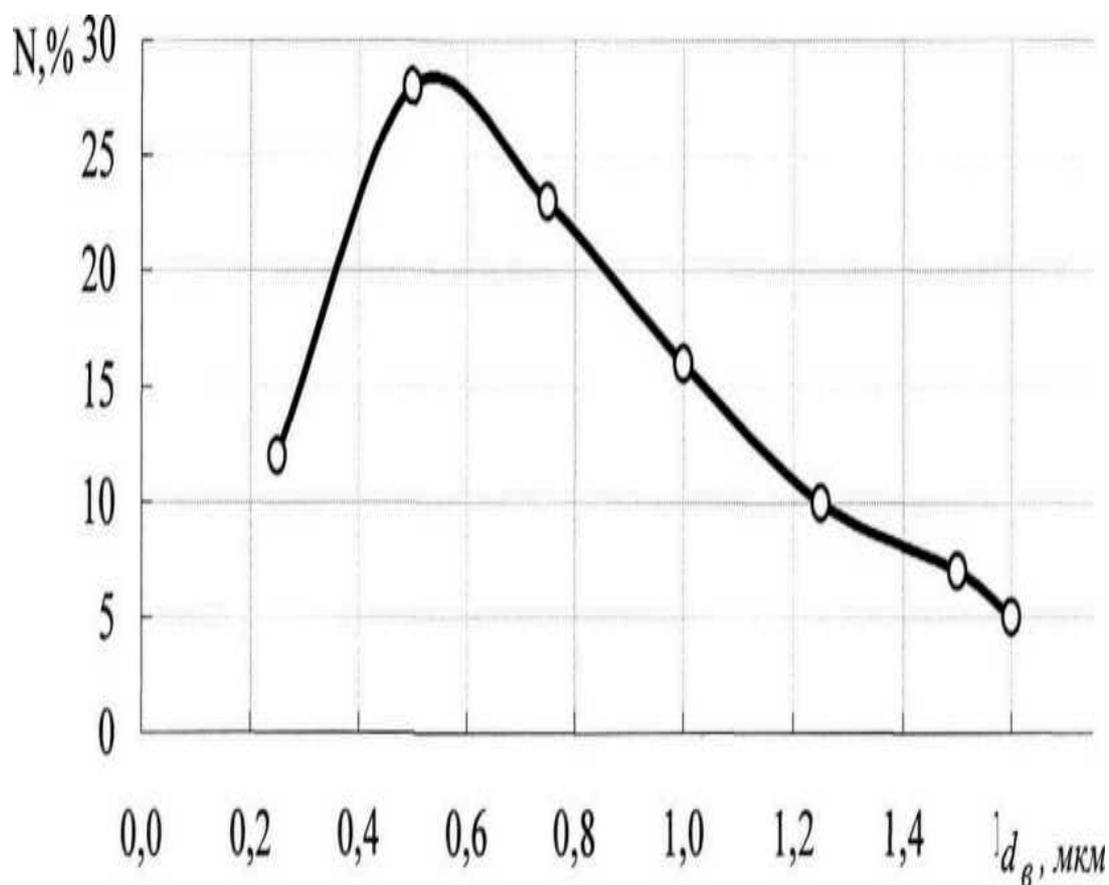


Рисунок 10. Распределение по диаметру стекловолокон с номинальным диаметром 0,7 мкм

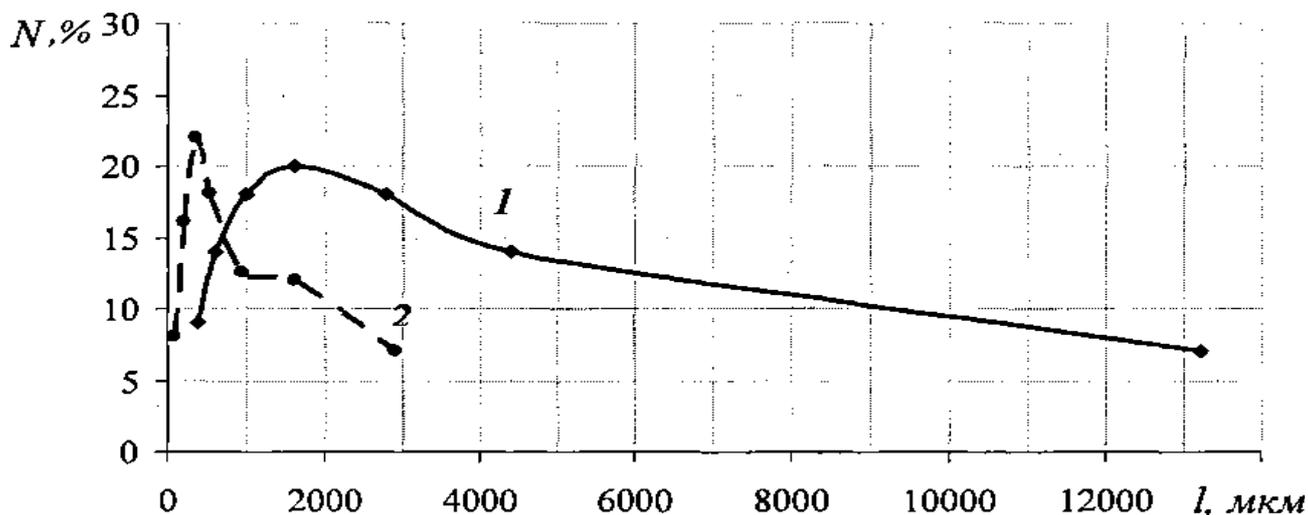


Рисунок 11. Распределение по длине стекловолокон номинальным диаметром 0,7 мкм: 1 - в исходном образце; 2 - в отливке

Более толстое волокно оказывается значительно чувствительнее к формированию листа, чем тонкое, как это следует из сравнения рисунка 12 с рисунком. Хрупкость приводит к разрушению волокон под действием изгибных напряжений особенно это относится к длинным волокнам. К этой особенности мы вернемся в технологической части работы, когда будем решать вопрос о производстве бумагоподобного композита на основе минеральных волокон, а именно - по традиционному мокрому способу или по современному сухому с воздушным формированием листа. Осаждение связующего на поверхности стекловолокон происходит в виде редко расположенных глыбок диаметром 0,11-0,18 мкм. Крупных агрегатов связующего не наблюдается. С увеличением расхода связующего картина изменяется. Если при расходе связующего 40мас% агрегаты размером 2,75-7,5 мкм встречаются изредка, то при расходе 60мас% в глубине волокнистого материала встречаются вытянутые агрегаты связующих, которые представлены в местах сгущения стекловолокон. Свободные участки тонких стекловолокон имеют большую плотность покрытия поверхности мелкими глыбками связующего материала, чем более толстых волокон.

2.6. Методика определения прочностных и деформационных характеристик отливок минеральных волокон

Кривая зависимости напряжение-деформация « σ - ϵ », получаемая путем обработки индикаторной диаграммы нагрузка - удлинение « F - Δl » при статических испытаниях на растяжение, позволяет оценить сам процесс деформирования и, являясь интегральной характеристикой механических свойств, широко применяется в материаловедении. Получить такую диаграмму при испытаниях целлюлозно-бумажных материалов можно на разрывных машинах, оснащенных устройством для регистрации изменения нагрузки и деформации образца в процессе испытания. Практика анализа волокнистых материалов совмещает методы оценки деформационных и прочностных характеристик с фундаментальными параметрами, дополняя обработку данных полной автоматизацией процесса.

В наших исследованиях испытания проводили на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину Тестсистема-105 (Г.Иваново) и ПЭВМ, (рисунок 12).

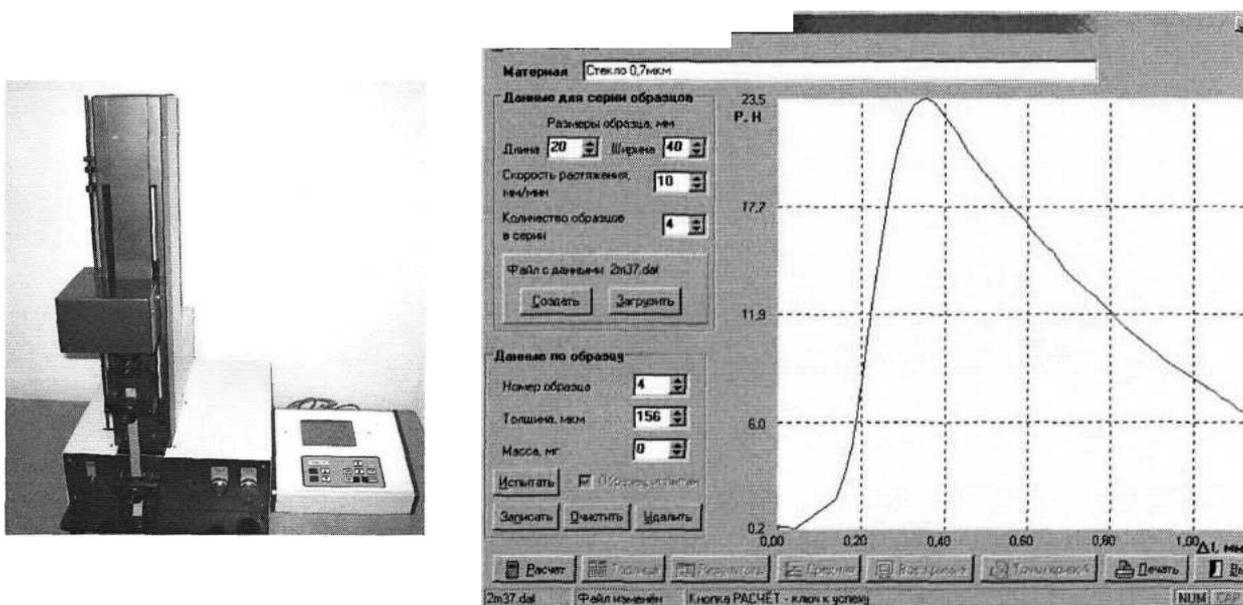


Рисунок 12. Внешний вид испытательной машины Тест-система-105
(а) и представление результатов единичного испытания на
растяжение (б)

Каждый испытуемый образец характеризуется длиной (l), шириной (b) и усредненной по измерениям в нескольких точках толщиной (≤ 5). После проведения испытания каждого образца с машины Тест-система-105, через интерфейс RS-232, передаётся информация о данных образца и результатах испытания в порт СОМ-2 ПЭВМ. Принятые данные - параметры образца, условия испытаний, а также массив до 1000 точек, снятых с интервалом 100 мс (сила, Н - перемещение, мм), сохраняются в файле на магнитном диске, и могут быть распечатаны на принтере. Данные выводятся на экран в виде графика. Предоставляется возможность просмотра кривых для каждого из испытанных параллельных образцов; всех кривых на одном графике; проведения исключения выпадающих точек и проведения повторных испытаний. Для проведения испытаний вырезали образцы 60x40 мм, для установки образцов в зажимы разрывной машины использовали бумажные чехлы специальной формы для предотвращения преждевременного разрушения непрочных образцов. При проведении испытаний расстояние между зажимами составляло 20 мм, скорость растяжения образцов 10 мм/мин, ширина образцов 40 мм.

Проводили испытание по-серийно. Каждая серия состояла из 4 - 8 образцов, изготовленных из конкретной рецептуры и одной массы в расчете на 1 м. Если в серии обнаруживался результат, который по методике относили к «выскакивающему» значению y , то число образцов удваивали и проводили дополнительные испытания.

Математическую обработку результатов проводили в табличном процессоре MSExcel по специально разработанной программе в соответствии со схемой, изображенной на рисунке 12. Распечатки результатов обработки представлены в соответствующих таблицах по усредненным значениям. На распечатках использованы обозначения: δ - толщина образца, мкм; F — нагрузка, Н, Δl - удлинение до разрыва, мм, Δl_{Fmax} - удлинение до максимальной нагрузки, мм, ε - деформация разрушения, %, $\Delta \varepsilon_{Fmax}$ ~ деформация при максимальной нагрузке, %, σ_{max} - разрушающее напряжение, МПа, E_I — начальный модуль упругости,

МПа, E - модуль упругости по общей деформации, МПа, E_t - текущий модуль упругости, МПа, A - работа разрушения (площадь под кривой нагрузка-удлинение), мДж, $A_{нагр}$ - общая работа разрушения, мДж, $A_{разгр}$ - работа до максимальной нагрузки, мДж, $A_{разгр}$ - работа после максимальной нагрузки, мДж, TEA - энергия, поглощаемая при растяжении, Дж/м² (динамическая прочность), $TEA_{общ}$ - общая энергия разрушения, Дж/м², $TEA_{нагр}$ - энергия до максимальной нагрузки, Дж/м², $TEA_{разгр}$ - энергия после максимальной нагрузки, Дж/м².

На кривой рисунка 13 четко выделяются две области: до точки регистрации максимальной нагрузки, когда целостность образца сохраняется, и после максимальной нагрузки, когда образец подвергается разрушению. Разрыв не происходит мгновенно, имеет место растаскивание волокон, которое требует приложения определенной работы на преодоление сил трения. Жесткость при растяжении листового материала оценивается по величине модуля упругости E , характеризующегося крутизну начального участка кривой напряжение-деформация, то есть реакцию материала на приложение нагрузки.

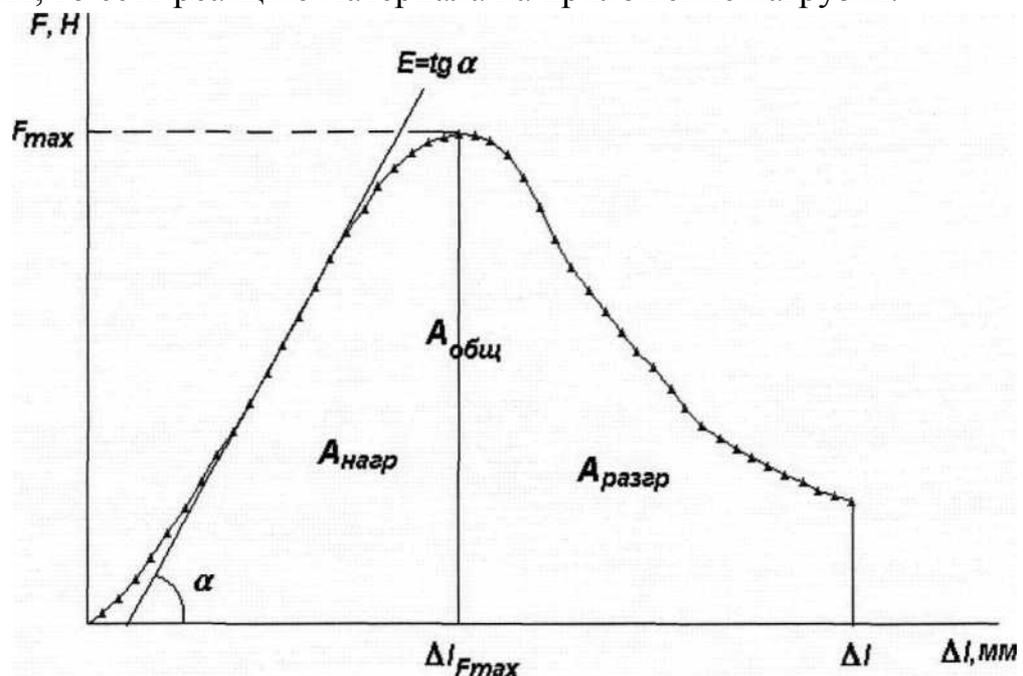


Рисунок 13. К методике расчёта механических характеристик (обозначения в тексте)

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Результаты испытаний образцов бумагоподобных материалов из минеральных волокон без связующего

Испытания проведены на образцах, полученных из стеклянных волокон с диаметром 0,2 и 0,7 мм, а также каолиновых и базальтовых волокон. Масса отливок составляла от 15 до 90 г/м². Установлено предварительными испытаниями, а также известно из литературных источников, что бумага из минеральных волокон без связующего обладает незначительной прочностью и непригодна для практического использования. Однако для сравнительного анализа и оценки структурных особенностей определены структурно - физические параметры образцов без связующего.

Образцы листового материала из базальтовые волокна изготовили в 6 сериях, варьируя номинальный диаметр волокон (**0,2** и **0,7** мкм), а также массу **1** м отлитого листа. В серии **1** масса составляла **15** г/м , в сериях **2** и **4-25** г/м , в сериях **3** и **5** - **50** г/м , в серии **6-58** г/м .

Анализируя полученные результаты, представленные в таблицах **2-3**и рисунках **4-5**, можно видеть, что все исследованные образцы в отсутствии связующего обладают крайне низкой прочностью. За счет увеличения массы 1 м² можно повысить прочность листов, получив тем самым более надежные результаты. Минимальное значение прочностных деформационных характеристик обнаружены у листового материала из каолиновых волокон. Самые высокие характеристики прочности и жесткости наблюдаются у материалов из базальтовых волокон и стеклянных волокон малого диаметра. Увеличение диаметра стеклянных волокон приводит к ухудшению свойств за счет снижения числа волокон в объеме образца, снижения удельной поверхности и межволоконных контактов.

В отличие от целлюлозно-бумажных материалов, кривые **σ-образцов** из стекловолокон имеют четко выраженную ветвь хода кривой после максимума. Это свидетельствует о том, что материал разрушается не мгновенно, волокна растаскиваются за счет преодоления сил трения. При этом относительная доля

общей площади под кривой для зон до и после начала разрушения получается примерно одинаковой. Однако с увеличением диаметра волокон изменяется ход кривой с-е.

Таблица 2. Результаты испытаний образцов из базальтовые волокна без связующего

Номер серии	Образец				e %	F _{max}	F	F _{max}	A _{нагр}	A _{разгр}	A _{обш} *	TEA _{наг}	TEA _{разгр}	TEA _{обш}
	d, мкм	p, г/м ²	δ, мкм	t, г/м ²										
1	0,2	238	63	15	9,8	3,1	7,37	101	0,095	0,155	0,250	119	194	313
2	0,2	245	102	25	8,5	1,7	8,39	107	0,077	0,271	0,347	110	338	448
3	0,2	259	193	50	10,8	4,7	3,89	88	0,402	0,496	0,899	503	620	1123
4	0,7	229	109	25	12,2	2,6	2,03	40	0,071	0,180	0,251	89	225	314
5	0,7	240	208	50	14,2	4,7	1,84	45	0,259	0,407	0,666	324	508	832
6	0,7	250	232	58	17,9	6,8	1,16	48	0,333	0,569	0,902	416	714	ИЗО

Таблица 3. - Результаты испытаний образцов из каолиновых и базальтовых волокон без связующего

Номер серии	Образец			e, %	F _{max}	F	F _{max}	A _{нагр}	A _{разгр}	A _{обш}	TEA _{наг}	TEA _{разгр}	TEA _{обш}
	p, кг/м ²	δ, мкм	t, г/м										
Каолиновое волокно диаметром 1,9 мкм													
7	138	180	25	13,9	1,4	0,275	7,4	0,009	0,084	0,093	п,з	104,4	115,7
8	256	191	49	12,0	2,3	0,742	12,0	0,049	0,071	0,119	61,2	88,2	149,3
9	226	387	88	10,3	1,5	1,03	18,0	0,063	0,234	0,296	78,4	292,0	370,5
Базальтовое волокно 1,1 м км													
10	165	115	19	4,9	1,1	49,2	224	0,070	0,419	0,489	87,9	523,6	611,5
11	217	115	25	6,1	2,0	18,9	171	0,120	0,317	0,437	150,4	396,3	546,7
12	204	171	35	9,6	3,6	7,37	160	0,424	0,649	1,073	529,6	811,7	1341,2
13	276	181	50	8,9	3Д	6,22	110	0,283	0,528	0,811	353,3	660,4	1013,6

Анализ табличных данных указывает на прочностные преимущества листового материала из более тонких волокон находятся в полном согласии с требованием к армирующему компоненту для композита. Несмотря на общую низкую прочность связи между волокнами и низкий модуль упругости в сравниваемых сериях, различие очевидно: разрушающее напряжение в 3-5 раз выше у образцов из волокон диаметром 0,2 мкм по сравнению с образцом из волокон диаметром 0,7 мкм.

Плотность образцов оказалась чрезвычайно низкой по сравнению с плотностью собственно стекла. Она почти не зависит от параметров волокон, тогда как их толщина соответствует заданной при отливке массе 1 м². Плотность является интегральным показателем, а прочность - структурно-чувствительным параметром, который обнаруживает сильную зависимость от расположения в объеме материала тонких или относительно толстых волокон. Влияние дисперсности длины и диаметра минеральных волокон должно прослеживаться и в том случае, когда для усиления межволоконного взаимодействия в состав композита входит связующее.

Интерпретировать специфику поведения листового материала, состоящего только из одних минеральных волокон, относительно которых нами установлена низкая плотность и, как следствие, недостаточность их уровня качества, можно только в сравнении волокон друг с другом по их природе с тем, чтобы в максимально возможной степени учесть их деформационно-прочностные свойства при составлении на этой основе состава композиционного материала.

Серии испытаний на растяжение образцов листового материала из каолинового волокна (с увеличением массы 1 м² до 88 г) и базальтового волокна приведены в усредненном значении показателей в таблице 3. для наглядности

Образцы из каолинового волокна характеризуются самой низкой прочностью. Им характерно некоторое повышение прочности с увеличением массы листа в связи с уменьшением дефектов в слабой структуре отливки.

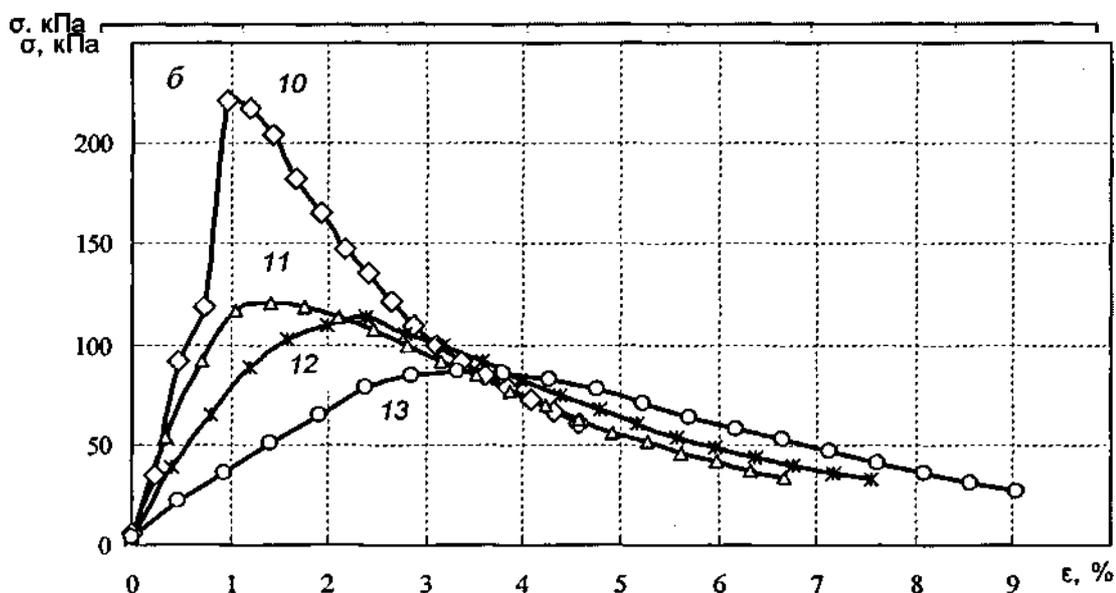


Рисунок 14. Кривые напряжение - деформация для образцов из каолинового {а) и базальтового (б) волокон (нумерация кривых соответствует номеру серии в таблице 3.)

Для образцов из других минеральных волокон такой явной зависимости не наблюдается, а для образцов из базальтового волокна, напротив, прочность (и особенно модуль упругости) существенно снижается. Для наглядности приведена диаграмма (рисунок 14) по всем трем видам минерального волокна (для образцов из базальтовые волокна, различие по диаметру у которого особенно заметно, приведены соответственно два значения). Поскольку масса 1 м материала сказывается на упаковке волокон между собой, на условиях обезвоживания и других влияющих факторах, то столбцы диаграммы расположены в пределах одного вида минерального волокна в возрастающем по массе порядке. Расшифровка серий отливок приведена ранее в таблицах 2 и 3.

Базальтовое волокно обеспечивает наилучшую прочность листового материала, однако с увеличением массы отливки таким образцам присуще резкое снижение разрушающего напряжения и особенно модуля упругости. Вероятно, увеличение массы затрудняет обезвоживание и формирование структуры материала, что негативно сказывается на эффективности технологии. Можно отметить, что при переходе от массы отливки 25 г/м к 50 г/м² прочностные преимущества базальтового волокна переходят к стекловолокну диаметром 0,2

мкм.

Анализ энергетических затрат на разрушение образцов, учитывающий те же переменные, указывает на сложный механизм процесса, как это следует из рисунка 5. Величина энергетических затрат аналогична изменению значениям прочности изучаемых образцов (рисунок 14).

3.2. Результаты испытаний образцов бумагоподобных материалов из минеральных волокон со связующим

Выбор волокон и расходы связующего для конкретных волокон установлены исследованиями, приведенными в главе 1. Их результаты свидетельствуют, что при введении связующих значительно увеличивается прочность бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон, меняется структура материалов, образуются новые связи путем включения поверхностных функциональных групп в сферу полигидрокомплексов алюминия.

Испытания образцов композитов со связующим имеют целью дополнить ранее полученные результаты и получить обширный массив фактических данных, раскрывающих функцию и сущность основных переменных факторов.

Таблица 4. Результаты испытаний образцов из каолиновых и базальтовых волокон без связующего

Номер серии	Образец			e, %	σ_{max} %	F МПа	σ_{max} кПа	A нагр мДж	A ■пласт) мДж	A ^{обит} мДж	TEA _{нагр} Дж/м ²	TEA [^] ы Дж/м ²	TEA _{оби} Дж/м ²
	p, кг/м ²	δ, мкм	t, г/м										
Каолиновое волокно диаметром 1,9 мкм													
7	138	180	25	13,9	1,4	0,275	7,4	0,009	0,084	0,093	п,з	104,4	115,7
8	256	191	49	12,0	2,3	0,742	12,0	0,049	0,071	0,119	61,2	88,2	149,3
9	226	387	88	10,3	1,5	1,03	18,0	0,063	0,234	0,296	78,4	292,0	370,5
Базальтовое волокно 1,1 м км													
10	165	115	19	4,9	1,1	49,2	224	0,070	0,419	0,489	87,9	523,6	611,5
11	217	115	25	6,1	2,0	18,9	171	0,120	0,317	0,437	150,4	396,3	546,7
12	204	171	35	9,6	3,6	7,37	160	0,424	0,649	1,073	529,6	811,7	1341,2
13	276	181	50	8,9	3Д	6,22	110	0,283	0,528	0,811	353,3	660,4	1013,6

Упрочняющий эффект в присутствии связующего для различных материалов проявляется в разной степени. Так, например, для отливок из стекло

Упрочняющий эффект в присутствии связующего для различных материалов проявляется в разной степени. Так, например, для отливок из базальтовые волокна диаметром 0,2 мкм упрочняющее действие проявляется уже при добавке 20 мас%, а для отливок из базальтовые волокна диаметром 0,7 мкм для достижения сопоставимого эффекта требуется введение 60-80 мас% $Al_2(SO_4)_3$.

Обработка кривых « σ - ϵ » позволила количественно установить упрочняющее действие связующего при различных уровнях его расхода. Результаты после усреднения сведены в таблицу 3.3, из них следует, что сульфат алюминия увеличивает прочность и упругость образцов пропорционально расходу. Однако из-за специфики лабораторных условий получения листового материала, приводящей к сильным колебаниям его плотности в том числе по площади листа, соответственно варьируются и прочностные показатели. При интерпретации результатов прочность и др. показатели (E, A, TEA) сопоставляли по усредненной плотности.

Правильнее всего анализ полученных экспериментальных данных производить по всему массиву результатов, в том числе с учетом природы минеральных волокон. Эта природа существенно влияет на характеристики деформирования и прочности образцов, изготовленных с применением каолинового и базальтового волокна.

После обработки графиков и усреднения экспериментальных значений, сведенных в таблицу, становится очевидным, что каолиновое волокно, содержащее связующее, не обеспечивает необходимой прочности. Максимальное значение разрушающего напряжения при растяжении материала, изготовленного при расходе связующего 80 мас% составляет 313 кПа, а при снижении его расхода прочность резко падает. Модуль упругости также характеризуется низкими значениями, что косвенно указывает на слабое межволоконное взаимодействие, усугубляемая наиболее низкой из исследуемых видов минеральных волокон хотя собственной прочностью каолинового волокна.

Базальтовые волокна обеспечивают закономерный рост прочности. Этот рост коррелируется с ростом расхода связующего. При расходе 80% по отношению к массе волокна $\sigma_p = 2,89$ МПа, $E = 436$ МПа при массе 1 м^2 листового материала 50 г/м. Работа разрушения образцов оказывается симметричной относительно максимального значения разрушающего напряжения, то есть работа совершаемая до максимальной нагрузки и работа после максимальной нагрузки, практически одинаковы. Причем во всех случаях отношение $A_{нагр}/A_{разг}$ было меньше единицы (рисунок 15).

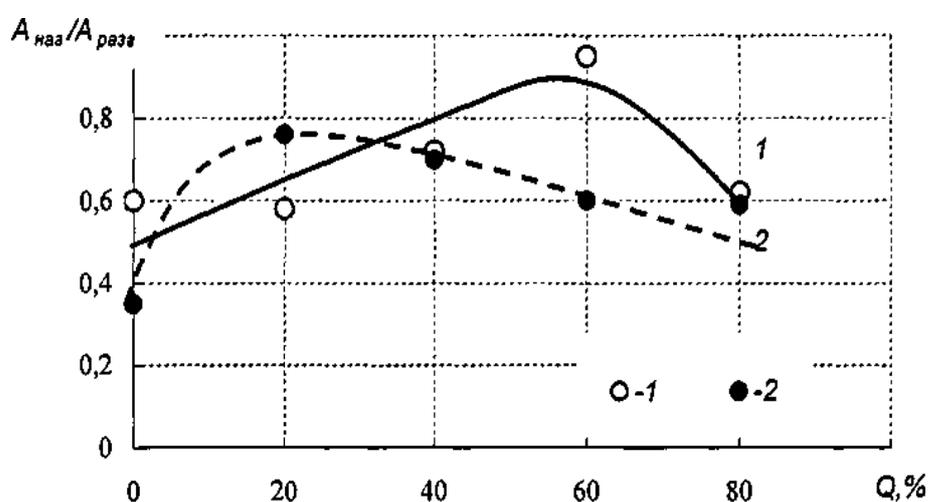


Рисунок 15. Отношение составляющих общей работы разрушения при переменном расходе связующего образцов массой 1 м^2 (г):
1 -25; 2-50

Такое поведение в целом не является типичным для полимеров в стеклообразном физическом состоянии. Характер роста магистральных трещин согласно теории хрупкого разрушения Гриффита должен привести к противоположному результату. В данном случае происходит вначале разрушение более прочных связей, а затем разрушаются более слабые силы трения, происходит раздергивание отдельных волокон (включая их разрушение в зонах критических напряжений и дефектов). В результате затрачивается работа, большая чем на участке достижения максимальной нагрузки.

В целом по результатам раздела можно сделать дополнительные выводы, полученные в предыдущих разделах, а именно:

1. Природа минеральных волокон существенно влияет на характеристики деформирования и прочности образцов, изготовленных как с применением связующего так и без него. Даже в присутствии связующего материал из каолиновых волокон остается весьма непрочным. Прочность образцов возрастает в ряду каолин, стекловолокно диаметром 0,7 мкм, стекловолокно диаметром 0,2 мкм, базальтовое волокно.

2. Анализ деформационных характеристик материалов на основе минеральных волокон показал увеличение прочности и жесткости образцов при введении $Al_2(SO_4)_3$ и создании среды $pH=7,0-7,5$. Это подтверждает образование межволоконных связей, более прочных, чем постоянно действующие силы трения и силы межмолекулярного взаимодействия.

3. Показано, что по мере увеличения расхода связующего материал становится не только более прочным, но и более жестким, что сопровождается снижением растяжимости материала - максимум на кривых сдвигается к началу оси деформации.

4. При растяжении волокнистого материала со связующим рост жесткости структуры и ее реакцию на приложение нагрузки обеспечивают межволоконные силы связи: на кривых «напряжение-деформации» более крутой участок ветви нагружения соответствует образцам с большим количеством связующего.

5. Упрочняющий эффект от введения связующего для различных материалов проявляется в разной степени. Так, для отливок из базальтовых волокон диаметром 0,2 мкм упрочняющее действие проявляется уже при добавке 20 мас%, а для отливок из базальтовых волокон с диаметром 0,7 мкм для достижения сопоставимого эффекта требуется введение 60 - 80 мас% связующего. Для образцов из базальтового волокна условный оптимум связующего составляет 60 мас%.

3.3. Двухслойные фильтровальные материалы

Фильтровальный материал, указанной выше композиции, отлитый при рН массы 4, имеет очень низкий коэффициент проницаемости - $0,06 \times 10^{-4}$ %, сопротивление потоку воздуха хотя и удовлетворяет требованиям, находится в зоне риска, опасно приближаясь к предельно допустимому значению - 9,4 мм вод. ст.; прочность, составляющая 170 кПа, явно не соответствует норме - 0,3 МПа.

В ходе дальнейших экспериментов, взяв за основу указанную композицию, мы, как уже делалось ранее, изменили способ отлива и вместооднослойного материала стали изготавливать двухслойные образцы. Но в отличие от экспериментов по однослойным материалам, состав отдельных слоев по волокну был различным: один слой материала состоял только из базальтовых, а второй, равный первому по массе, только из стеклянных волокон. Масса каждого из слоев составляла 100 г/м; отлив производили при рН=4.

Такой способ отлива, помимо того, что сохраняет все преимущества многослойного формования, позволяет получить материал с переменной пористостью по толщине, что дает возможность полнее реализовать положительные свойства каждого из волокон.

Для сокращения числа опытов и более полного изучения характеристик двухслойного фильтровального материала составлен двухфакторный план эксперимента, где независимыми переменными были: X_1 - расход сульфата алюминия, мас%; пределы варьирования от 0 до 10, шаг варьирования 5; X_2 - расход волокон ПВС, мас%; пределы варьирования от 0 до 2,5; шаг варьирования 1,25.

При этом выполнили три серии экспериментов, которые отличались местом ввода упрочняющих добавок. В одной серии добавляли только в базальтовые волокна, в другой - только в стеклянные, а в третьей - в оба слоя в соотношении 0,5:0,5.

В качестве функций отклика приняты: Y_1 — прочность, кПа; Y_2 —

сопротивление потоку воздуха, мм вод. ст.; Y_3 - коэффициент проницаемости, %.

Матрицы планирования эксперимента соответствующих серий в кодированных и натуральных переменных, а также результаты реализации плана факторного эксперимента представлены в таблице 5.

Таблица 5. Двухфакторный эксперимент по изучению свойств двухслойного фильтровального материала из стеклянных и базальтовых волокон

Независимые переменные				Введение химикатов в волокна								
расход сульфата алюминия, $X1$		расход ПВС, $X2$		базальтовые			стеклянные			базальтовые и стеклянные		
кодированные	натуральные, %	кодированные	натуральные, %	Y_j Gp^* кПа	Y_2 $Ap, мм$ вод. ст.	Y_3 κ , %- 10^6	Y_j кПа	Y_2 $Ap, мм$ вод. ст.	Y_3 κ , %- 10^6	Y_j кПа	Y_2 $Ap, мм$ вод. ст.	Y_3 κ , %- 10^6
1	10,0	1	2,50	123	2,6	22,0	147	3,0	22,0	235	3,1	10,0
-1	0,1	1	2,50	37	2,1	40,0	246	2,8	22,0	219	2,9	19,0
1	10,0	-1	0,10	103	2,7	22,0	121	2,9	40,0	219	2,9	19,0
-1	0,1	-1	0,10	95	2,9	22,0	204	3,0	22,0	235	2,8	10,0
1	10,0	0	1,25	170	2,8	12,0	170	2,7	21,0	237	2,9	4,5
-1	0,1	0	1,25	101	2,7	21,0	170	2,8	12,0	220	3,1	4,5
0	5,0	1	2,50	177	2,9	50,0	204	3,0	41,0	416	3,6	33,5
0	5,0	-1	0,10	204	3,0	41,0	177	2,9	50,0	150	2,9	33,5
0	5,0	0	1,25	132	2,7	35,5	252	3,3	35,5	284	3,2	23,5

После математической обработки результатов эксперимента получены следующие уравнения регрессии, характеризующие качество фильтровального материала.

I. Химикаты вводили в слой базальтовых волокон:

1) Для прочности, кПа:

$$Y_1 = 178,44 + 27,17X_1 + 10,83X_2 - 66,17X_1^2 - 11,17X_2^2 + 26,9X_1X_2$$

2) Для сопротивления потоку воздуха, мм вод. ст.:

$$Y_2 = 2,89 + 0,07X_1 + 0,17X_2 - 0,23X_1^2 - 0,03X_2^2 + 0,175X_1X_2 \quad (3.3.1)$$

3) Для коэффициента проницаемости, % 10^{-6} :

$$Y_3 = 35,5 - 4,5X_1 + 4,5X_2 - 19X_1^2 + 10,0X_2^2 - 4,5X_1X_2 \quad (3.3.2)$$

II. Химикаты вводили в слой стеклянных волокон:

1) Для прочности, кПа:

$$Y_1 = 220,44 - 30,33X_1 + 15,83X_2 - 34,67X_1^2 - 14,17X_2^2 - 4,0X_1X_2$$

2) Для сопротивления потоку воздуха, мм вод. ст.:

$$Y_2 = 3,06 - 0,005X_1 + 0,005X_2 - 0,195X_1^2 + 0,00X_2^2 + 0,0825X_1X_2 \quad (3.3.3)$$

3) Для коэффициента проницаемости: % 10^{-6} :

$$Y_3 = 35,5 + 4,5X_1 + 4,5X_2 - 19X_1^2 + 10,0X_2^2 - 4,5X_1X_2 \quad (3.3.4)$$

III. Химикаты вводили в оба слоя в соотношении 1 : 1 :

1) Для прочности, кПа:

$$Y_1 = 284,22 + 2,83X_1 + 44,33X_2 - 55,83X_1^2 - 1,33X_2^2 + 8,0X_1X_2 \quad (3.3.5)$$

2) Для сопротивления потоку воздуха, мм вод. ст.:

$$Y_2=3,25+0,017X_1+0,167X_2-0,283X^2-0,033X^2+0,025X_1X_2 \quad (3.3.6)$$

3) Для коэффициента проницаемости: % 10^6 :

$$Y_3=23,5-19,0X_2+10,0X_2-4,5X_1X \quad (3.3.7)$$

На рисунке 16 показаны рассчитанные на основе уравнений кривые, отражающие зависимость предела прочности двухслойного фильтровального материала от расхода сульфата алюминия при различных дозировках в массу волокон ПВС.

Анализ хода кривых на рисунке 16 показывает, что, с одной стороны, кривые, отражающие зависимость предела прочности от расхода сульфата алюминия, имеют определенное сходство, независимо от места ввода упрочняющих добавок. Таким общим моментом является, например, наличие максимумов на анализируемых кривых.

Но, с другой стороны, рассматриваемые кривые рядом существенных моментов отличаются друг от друга, и обусловлены эти отличия именно местом ввода упрочняющих добавок.

Например, при дозировке связующих в слой базальтовых волокон увеличение расхода волокон ПВС с 0,1 до 2,5 мас% (при фиксированном расходе сульфата алюминия) негативно сказывается на пределе прочности фильтровального материала. При этом максимальная чувствительность предела прочности к расходу волокон ПВС наблюдается при малых расходах сульфата алюминия. По мере увеличения дозировки последнего диапазон колебаний предела прочности, обусловленный изменением расхода волокон ПВС, становится все меньше, а при расходе сульфата алюминия 9 - 10 мас% этот показатель практически уже не зависит от расхода ПВС.

Не останавливаясь здесь на рассмотрении механизма указанного явления, отметим, что, по всей вероятности, та же причина (или те же причины)

обуславливают сдвиг максимумов на кривых предела прочности по мере увеличения дозировки волокон ПВС в сторону больших расходов сульфата алюминия.

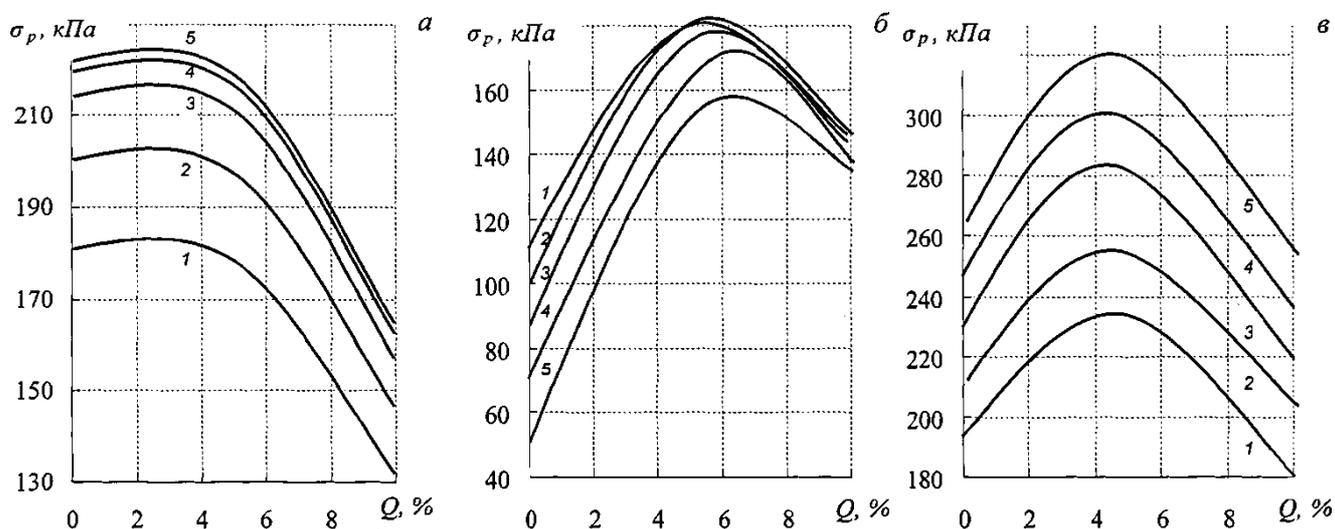


Рисунок 16. Влияние расхода сульфата алюминия и волокон ПВС на прочность двухслойного фильтровального материала, с введением химикатов в стеклянные волокна (*a*), базальтовые (*б*) волокна и их смеси (*в*) при переменном расходе ПВС (мас%): 1 — 0,1; 2 — 0,7; 3 - 1,3; 4 - 1,9; 5 - 2,5.

При дозировке упрочняющих добавок в слой стеклянных волокон наличие в массе волокон ПВС, наоборот, положительно влияет на прочность. В этой серии опытов максимум прочности как функция расхода сульфата алюминия соответствует 3,0-3,5 мас%.

Если исходить из обеспечения прочности, то лучшим вариантом будет дозировка химикатов в равном соотношении в оба слоя волокон. При этом влияние волокон ПВС безусловно положительное. При всех дозировках волокон ПВС графики зависимости прочности от расхода сульфата алюминия имеют максимумы, приходящиеся на расход 5-6 мас% сульфата алюминия.

Наибольшее из отмеченных в этой серии экспериментов значений прочности

составляет около 330 кПа. Оно имеет место при расходе волокон ПВС 2,5 мас% и сульфата алюминия 4-6 мас%.

На рисунке показаны рассчитанные на основе уравнений кривые, отражающие зависимость сопротивления потоку воздуха двухслойного фильтровального материала от расхода сульфата алюминия при различных дозировках в массу волокон ПВС.

Анализ указанных кривых показывает, что хотя аэродинамическое сопротивление двухслойных фильтровальных материалов обнаруживает зависимость от расхода упрочняющих добавок и способа их введения (в один из слоев, в оба слоя), но во всех исследованных случаях этот показатель был много лучше того уровня, который был принят нами приемлемым для фильтрматериалов для тонкой очистки газовоздушных сред.

Сопротивление потоку воздуха колебалось в пределах от 2,1 до 3,6 мм вод. ст. при норме 10 мм вод. ст. В такой ситуации описание особенностей изменения сопротивления потоку воздуха, присущих тому или иному способу дозировки упрочняющих добавок, представляется излишним. Отметим только, что в целом и в рассматриваемом случае подтверждается неоднократно отмечавшаяся и естественная закономерность: с повышением прочности фильтровального материала растет и его аэродинамическое сопротивление.

На рисунке показаны построенные на основе уравнений кривые, отражающие зависимость коэффициента проницаемости от расхода сульфата алюминия при различных дозировках ПВС.

В процессах тонкой очистки газовоздушных сред для фильтрующего материала «результатоопределяющим» показателем, более других говорящим о пригодности материала, является именно коэффициент проницаемости. Несоответствие материала требованиям по этому показателю делает излишним обсуждение других его достоинств.

С этой позиции те двухслойные фильтровальные материалы, в которых упрочняющие добавки вводили только в один слой, интереса для

практических целей не представляют.

Заслуживает внимания как вполне пригодный для практического использования фильтровальный материал, оба слоя которого содержат упрочняющие добавки в равном соотношении. Все образцы такого материала, содержащие от 0,7 до 1,9 мас% волокон ПВС и от 0 до 3,5 мас% или от 6,5 до 10 мас% сульфата алюминия, имеют коэффициент проницаемости менее $0,2 \times 10^{-4}$ %. Указанные образцы не показывают максимальной прочности, но и достигнутая прочность (на уровне $a_p = 250$ кПа) не намного отличается от той, которая была признана приемлемой для материалов для тонкой очистки газовой среды.

Подводя итоги всех выше описанных экспериментов (в прикладном их аспекте) можно констатировать, что отлитый при pH=4 двухслойный фильтровальный материал, один слой которого составлен из базальтовых волокон диаметром 0,75 мкм, а другой - из стеклянных диаметром 0,2 мкм, в оба слоя которого были введены в равном количестве волокна ПВС и раствор сульфата алюминия, по своим показателям вполне пригоден для тонкой очистки газовой среды.

3.4. Исследование возможности получения прочного термостойкого материала на основе минеральных волокон

Ранее нами показана эффективность использования полигидроксокомплексов алюминия в качестве связующего для материалов на основе минеральных волокон. Однако при получении теплоизоляционных и других видов барьерных материалов прочность композитов оказывается недостаточной. В тоже время добавка небольших количеств связующих органической природы сохраняет барьерные свойства при увеличении прочности. В качестве примера упрочняющего влияния композиции из

минеральных и растительных волокон при совместном присутствии можно привести публикацию, в которой использовали стеклянное волокно в качестве армирующего компонента, а в качестве полимерной матрицы использовали древесноволокнистую массу. Получена линейная корреляция роста разрушающего напряжения и увеличения доли армирующей фракции - стеклянного волокна. Повышение механических показателей указывают на возможность использования стеклянного волокна в производстве древесноволокнистых плит сухим методом.

Для повышения прочности в наших исследованиях в массу композита на основе минеральных волокон вводили растительные волокна различной природы: сульфатная небелёная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, лубяные волокна. С целью упрочнения материала вводят соединения бора, способные к образованию поперечных сшивок и получению прочных трёхмерных структур. Это представляет интерес, в частности, для производства теплоизолирующих материалов.

Влияние добавок сульфатной небелёной и хлопковой целлюлозы на качество композита

В данной серии экспериментов в качестве добавок в массу композитов вводили волокна сульфатной небелёной и хлопковой целлюлозы. Расход гидроксида алюминия принят равным 30 мас%. Расход волокон сульфатной и хлопковой целлюлозы изменяли от 1 до 5 мас%.

Вводимая масса целлюлозы имела различную степень помола. При этом рН отлива поддерживали 9,0 - 9,5. В таблице 6 приведены данные, полученные после испытания образцов с разным расходом волокон

сульфатной целлюлозы. Доля неорганических веществ в материале ($m_{не}$) служит косвенной характеристикой состава готового материала, тогда как «расход» во всех случаях характеризует технологическую норму на получение этого материала. Сравнение прочности полезно производить также по приведенной прочности (σ/ρ).

Видно, что более прочные композиты получены при отливке композиции с сульфатной целлюлозой, размолотой до 60°ШР. Увеличение степени помола сульфатной целлюлозы до 80°ШР к дальнейшему увеличению прочности не привело. Максимальное значение прочности при растяжении достигнуто при введении 4 % сульфатной целлюлозы.

При введении хлопковой целлюлозы в массу из базальтовых волокон при всех её расходах, более прочные композиты были получены при отливке с неразмолотой целлюлозой (см. таблицу 6). Максимальная прочность композита, равная 2,80 кПа, была получена при добавке 4 % хлопковой целлюлозы.

Для повышения прочности композитов в следующих экспериментах в качестве связующего использовали гидроксид алюминия, осаждённый из смеси алюмината натрия и сульфата алюминия. Соотношение алюмината натрия и сульфата алюминия составляло 4:1. Полученные результаты, представленные в таблице 7, относятся к базальтовому волокну.

Замена гидроксида алюминия, осаждённого из алюмината натрия на смесь, положительного результата не дала. Для сравнения, в качестве связующего в следующей серии опытов применяли алюмосиликат. Содержание гидроксида алюминия в композиции базальтовых волокон было выбрано равным 20% к массе волокон. Соотношение между оксидом алюминия и оксидом кремния составляло 3:7. Расход хлопковых волокон изменяли от 1 до 4%.

Таблица 6. -Прочность образцов, изготовленных из базальтовых волокон с добавкой целлюлозы

Расход целлюлозы, к массе базальтовых волокон, %	Степень помола целлюлозы, °ШР	Л, кг/м	%	кПа	На м7кг
Небелёная сульфатная целлюлоза					
1	22	316	97	170	0,54
2	22	239	97	140	0,58
3	22	251	96	140	0,56
4	22	301	94	340	1,13
5	22	221	94	90	0,4
1	60	133	96	620	4,66
2	60	129	96	880	6,82
3	60	155	92	2580	16,6
4	60	211	91	3800	18,0
5	60	107	89	1900	17,7
1	80	295	95	420	1,42
2	80	266	90	410	1,54

Хлопковая целлюлоза

1	22	290	95	1220	4,20
2	22	340	93	2150	6,32
3	22	410	94	2570	6,26
4	22	480	93	2800	5,83
5	22	440	92	2650	6,02
4	70	310	89	1180	3,80
5	70	270	89	880	3,26

Таблица 7. Прочность композита, изготовленного из базальта и хлопковой целлюлозы с различными связующими

Q, % к массе базальта		ρ , кг/м	$m_{нв}$, %	$\sigma_p >$ кПа	σ_p Па м ³ /кг
хлопковая целлюлоза	Al ₂ O ₃				
Гидроксид алюминия					
2	10	239	96	1 540	2,26
2	20	279	97	780	2,80
2	30	347	95	840	2,42
4	10	382	95	1160	3,04
4	20	346	94	1150	3,32
4	30	334	94	1000	2,99

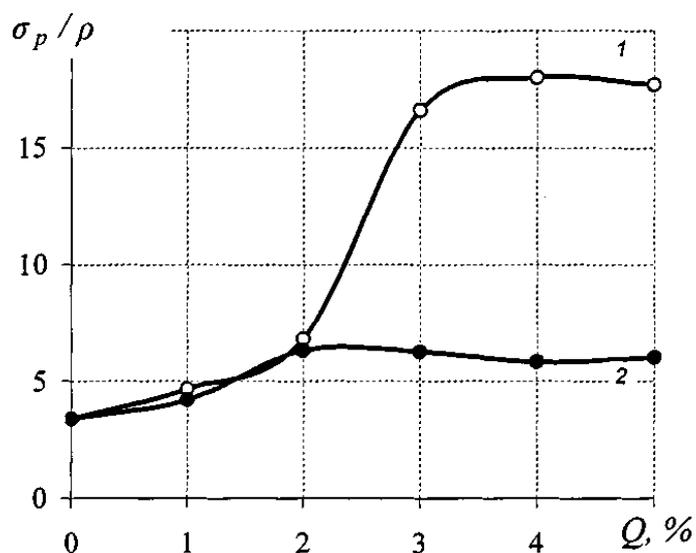


Рисунок 17. Зависимость приведенной прочности образцов из базальтовых волокон с добавкой целлюлозы:

1 - небеленой сульфитной со степенью помола 60°ШР; 2 - хлопковой, 22°ШР

При постоянной массе 1 м (9,0 - 9,5) прочность не обнаруживает закономерных изменений, оставаясь не более 0,33 кПа, приведенная прочность - менее 1 Па м / кг.

Таблица 8. - Влияние расхода волокон хлопковой целлюлозы на прочность композита из базальта ($Al_2O_3: SiO_2 = 30\% : 70\%$)

Q, %	Масса 1 м ² , г	ρ , кг/м ³	$m_{нв}$ %	σ_p , кПа
1	9,3	350	97	250
2	9,1	274	95	110
3	9,5	356	94	330
4	9,0	299	92	190

Как видно из таблицы 8, получить прочный материал с данной связкой не удалось. С целью повышения прочности материала в композицию бумагоподобного материала из базальта введены соединения бора. В качестве связующего был выбран гидроксид алюминия, осаждённый из алюмината натрия с каустическим числом 1,47 и 3,31. Расход гидроксида алюминия варьировали от 20 до 40 %. Расход соединений бора менялся от 0,1 до 1 %. Отлив проводился при pH 5 - 10. В массу добавляли 4 % хлопковых волокон. Для сокращения количества экспериментов в данных опытах было применено 3-х факторное планирование.

Применение макулатуры в композиции материалов на основе минеральных волокон

Бумажная макулатура широко применяется в производстве многих технических видов картона: кровельного, переплетного, автообивочного и других, составляя большую часть композиции. Благодаря применению макулатуры и изготовлению на круглосеточных или папочных машинах указанные виды картона имеют низкую себестоимость, являющуюся основным их достоинством.

Напротив, такие виды технического картона, как фильтровальный для тонкой и сверхтонкой очистки воздуха на предприятиях электронной и атомной промышленности, современные электро-, тепло- и шумоизоляционные материалы изготавливают из 80 - 100 % минеральных волокон (стеклянных, базальтовых, кварцевых, каолиновых и др.) [13]. Обычно их изготавливают в виде холстов, матов и тканей на специальном оборудовании, а затем подвергают пропитке или другой обработке специальными смолами, в основном для придания прочности. В последнее время во всем мире растет производство таких материалов методами бумажного производства на машинах типа «NOVO-former» с наклонным сеточным столом и концентрацией массы при отливе 0,01 - 0,05 %.

При этом весьма важен правильный выбор связующего, которое работало бы в широком диапазоне температуры от 20 до 1200°C. В качестве

такого связующего наибольший интерес представляют дешевые и доступные соединения алюминия, которые образуют сложные полиядерные комплексы, особенно эффективные в нейтральной и слабощелочной среде.

Несмотря на большую потребность различных отраслей промышленности в изоляционных материалах из минеральных волокон их широкому внедрению препятствует высокая стоимость.

В связи с этим поиск решений, направленных на снижение себестоимости и повышение конкурентоспособности бумагоподобных материалов из минеральных волокон, является весьма актуальной задачей.

Дополнительным сырьем к минеральным волокнам служат целлюлозные полуфабрикаты. Выбор макулатуры в качестве объекта исследований объясняется ее низкой стоимостью, а также отсутствием необходимости предъявления к волокнистым материалам в композиции требований высоких бумагообразующих свойств, так как прочность материала обеспечивается специальными связующими.

Образцы тепло- шумоизоляционных материалов на основе каолиновых волокон изготавливали на листоотливном аппарате ЛОА-2 при концентрации 0,05 % (последовательным наложением друг на друга мокрых отливок с массой 1м- 200г), доводя общую массу до 600 г/м . Сушку образцов проводили на цилиндре при максимально ослабленном сукне, что позволяло получать образцы с низкой плотностью (примерно 150 кг/м³), даже в модельном варианте используя композицию из 100% макулатуры. В качестве связующего использовали добавки алюмината натрия в количестве 10 мас%. Требуемое значение рН=8,5 - 9,0 устанавливали с помощью 0,1N. соляной кислоты. Содержание макулатуры марки МС-6 изменяли в образцах от 0 до 100 %.

Определяли влияние доли макулатуры в композиции на тепло- и шумоизоляционные свойства образцов. Испытания образцов проводили в НИИ Охраны труда (Санкт-Петербург) по разработанным ими специальным методикам.

Относительные теплотери в процентах при скорости падения температуры 1°С/ч и снижение шума, полученные в ходе испытаний образцов представлены в таблице 9.

Таблица 9. - Влияние содержания макулатуры в образцах из базальтовых волокон на их тепло- и шумоизоляционные свойства

Наименование показателей	Содержание макулатуры, %						
	0	5	10	15	25	50	100
Коэффициент теплотери, %	0,15	0,18	0,30	0,80	2,00	12,00	20,00
Коэффициент шумопоглощения, %	60	57	54	49	40	20	12

Повышение доли макулатуры в композиции вплоть до 100% ведет к существенному снижению тепло- и шумоизоляционных характеристик образцов. Однако содержание макулатуры до 15 - 25 % может быть признано вполне приемлемым. Экономическая эффективность от применения макулатуры в композиции изученных материалов несомненна. Стоимость макулатуры, в сравнении с минеральными волокнами столь низка, что можно считать каждый процент ее увеличения, процентом снижения себестоимости материала.

Основными недостатками устойчивых к действию жесткого излучения стеклянных волокон являются с экономической точки зрения высокая стоимость, а с технологической - недостаточная эластичность и прочность в сухом и особенно во влажном состояниях. Прочность кадмиевых, свинцовых и борных волокон составляет 2 - 2,5 ГПа. Причём эластичность мало зависит от диаметра волокон, особенно волокон из силиката свинца. Во влажной среде прочность борных, кадмиевых и свинцовых волокон снижается на 50 - 70 % и не восстанавливается после длительного пребывания в сухом воздухе, что указывает на разрушение структурных связей под воздействием влаги.

В связи с этим снижение себестоимости и повышение прочности и

эластичности материалов радиационной защиты из стеклянных волокон весьма актуально. Для решения этих задач, по нашему мнению, целесообразно применить в композиции таких материалов бумажную макулатуру, а в качестве связующих - продукты гидролитических превращений соединений алюминия, прежде всего наиболее доступных сульфата алюминия и алюмината натрия. В результате гидролиза указанных соединений образуются сложные полиядерные комплексы алюминия, способные вовлекать в свою структуру поверхностные гидроксилы стеклянных и целлюлозных волокон. Возникающие

приэтомкоординационные связи типа «целлюлозное волокно - комплекс алюминия -стеклянное волокно» способствуют значительному повышению прочности материалов. Как уже оказывалось ранее, под воздействием температуры 150 -200°С эти связи становятся неразрушаемыми водой, переходя из «оль-связи» через гидроксил в «диоксо-связи» через кислород. Последнее обстоятельство особенно важно для сохранения прочностирадиационнозащитных материалов из стекловолокон, работающих во влажной среде. Добавка в композицию материала макулатуры помимо существенного снижения его себестоимости должна вызвать повышение его эластичности.

Образцы, радиационнозащитных материалов массой 1м 250 г изготавливали на аппаратах ЛОА-2 при концентрации 0,05 %. В качестве связующего использовали добавки сульфата алюминия и алюмината натрия в количестве 10 мас%. Требуемый рН=8,5-9,0 устанавливали с помощью 0,1Н. раствором едкого натрия или соляной кислоты.

Содержание макулатуры марки МС-6 изменяли в образцах от 0 до 100 %. В качестве радиационностойких использовали стеклянные волокна диаметром 0,8 мкм с содержанием CdOи PbO до 45 % и содержания оксида кремния (кадмиевые и свинцовые волокна).

Результаты испытаний образцов из кадмиевых и свинцовых волокон с

добавками макулатуры представлены в таблице 10.

Таблица 10. - Влияние соединений алюминия и макулатуры на прочность и жёсткость образцов из радиационнстойких стеклянных волокон

Вид волокон	Наименование показателей	Вид добавки	Содержание макулатуры, %						
			0	5	10	15	25	50	100
Кадмиевые	Разрывная длина, м	$Al_2(SO_4)_3$	200	220	260	310	330	400	750
		$NaAlO_2$	230	250	280	340	370	420	800
	Жесткость при растяжении, Н/м	$Al_2(SO_4)_3$	105	100	98	92	89	82	60
		$NaAlO_2$	115	110	102	95	91	84	68
Свинцовые	Разрывная длина, м	$Al_2(SO_4)_3$	180	190	195	240	295	390	750
		$NaAlO_2$	200	205	240	300	340	410	800
	Жесткость при растяжении, Н/м	$Al_2(SO_4)_3$	95	94	90	89	83	79	60
		$NaAlO_2$	ПО	105	101	96	89	81	68

Испытание образцов на устойчивость к жёсткому излучению и на способность к поглощению быстрых и медленных нейтронов проводили в Радиовом НИИ им. В.Г. Хлопина (СПб) по разработанным там специальным методикам. По заключению указанной организации удовлетворительные результаты по радиационной защите были получены у образцов с содержанием в композиции макулатуры не более 15 %.

Показана целесообразность применения макулатуры и соединений алюминия для снижения себестоимости и улучшения физико-химических свойств материалов радиационной защиты из стеклянных волокон.

Мной производились опыты из базальтового волокна Османайского месторождения, обладающее комплексом свойств (таблица 11).

Таблица 11. - Свойства базальтового волокна на основе сырья Узбекистана и топинамбура

Свойства Базальта БСТВ	Значения	Свойства топинамбура	Значения
Длина базы, мм	6-12	белизна	78%
Модуль упругости, ГПа	84,2 ± 1,7	содержание а + целлюлозы	88,6 %
Прочность, МПа	2245,3		
Средний диаметр волокна, мкм.	менее 0,8	золь	0,79 %
Теплопроводность при средней температуре 50-300 °С, Вт/м.К	0,02-0,06	влажность	3,0 - 3,5 %

Бумажный материал готовили из целлюлозы топинамбура и базальтового волокна марки «супертонкое». Сухая и измельчённая целлюлоза из топинамбура выдерживалась во влажной среде до набухания и увеличения объёма в 2-3 раза. С целью создания однородной киселеобразной массы, набухшая целлюлоза растиралась мешалкой и доводилась до увеличения объёмной массы приблизительно в 2 раза. Последовательно в массу в разные образцы вводилось от 5-20% КМЦ, а в последствии был заменён на КМЦ Glutolingold 77. Базальтовое волокно представляло фрагментированный материал: размер фрагментов составил 1-3 мм. Бумажный материал представлял собой слоистый композит.

Отливка композитной бумажной массы производилась на мелкое сито с максимальным размером ячеек ≈ 40 мкм или на гладкую поверхность. Сушка проводилась в 2 этапа. Первоначально осуществлялось обезвоживание. После достижения остаточной влажности не более 6,5% окончательная сушка осуществлялась при температурах 58-68°С в течение 12 часов. Полученный бумажный материал имел характеристики, представленные в таблице 12.

	Свойства			Содержание базальтового волокна марки супертонкое	Содержание топинамбура	Содержание КМЦ Glutolingold 77
	зольность	Впитываемость Н ₂ О (на см ²)	Разрывная нагрузка, кг			
1.	0,7 %	0,9	0,6	10	90	5 %
2.	0,6 %	0,8	0,9	20	80	5 %
3.	0,5 %	0,7	0,8	30	70	5 %
4.	0,4 %	0,5	0,8	40	60	5 %
5.	0,3 %	0,5	0,9	50	50	5 %

Полученные образцы бумаги и картона обладают более улучшенными физическими свойствами, могут использоваться как упаковочный и теплоизоляционный композиционный материал.

Для определения физических свойств бумажного материалы использовались методики: зольность, впитываемость, разрывная нагрузка.

Зольность. 1-2 гр. бумаги или картона сжигают, а остаток прокаливают. Зольность выражают в процентах от веса абсолютно сухой бумаги и картона. В результате этой методики я выяснила, что самая лучшая зольность в % в образце, содержащим соотношения 4:6 – 0,4%, 1:1 – 0,3%.

Чем больше в объёмном соотношении базальтового волокна, тем зольность меньше, так как базальтовые волокна трудносгораемые.

Методика впитываемости воды картоном. Впитываемость воды картоном определяется по увеличению веса картона при замачивании его в воде. Впитываемость выражается в процентах от первоначального веса.

При испытании образцы картона размером 10×10 см. замачивают в воде, температура которой 20°. Замачивание производится в течение 0,5 – 48 час. (в зависимости от стандарта).

Образцы взвешивают через 10-15 мин. после того, как с них стечёт вода.

Впитываемость антраценового масла толевым картоном определяется таким образом: образцы толевого картона размеров 30×50 мм, подвешенные на

проволочках, на 5 мин. погружают в антраценовое масло при температуре 15°; удельный вес масла 1-1,10.

Влажность. 5 г. бумаги или 100 г картона высушивают при температуре 100-105° до постоянного веса и взвешивают.

Промокаемость. Промокаемость бумаги или картона устанавливается путём определения скорости прохождения через бумагу или картон раствора соды и выражается в секундах. Испытанию подвергают образцы размером 5×5 см. Края образцов отгибают кверху и, опуская их в 10%-ный раствор кальцинированной соды, подкрашенной метилоранжем, в секундах определяют время, необходимое для прохождения раствора через образец по всей площади.

Впитываемость воды. Впитываемость воды и водных растворов неклееными бумагами определяют путём наблюдения за поднятием жидкости по полоске бумаги в течение определённого времени и выражают в миллиметрах.

Отсчёт производят спустя 10 мин. после начала испытания при температуре 20°.

Прибор для определения впитываемости воды (рис. 19) состоит из ванны, подставки и штатива. На штативе укреплена планка с вертикально расположенными измерительными линейками.

При испытании полоски бумаги шириной 15 мм. вертикально зажимают одним концом в зажимах планки, чтобы свободные концы полосок были на 5 мм. ниже нулевых делений линеек. При помощи винта планку с линейками можно передвигать по штативу вверх и вниз. Для испытания в ванну наливают дистиллированную воду (или соответствующий водный раствор, предусмотренный стандартом), а планку с линейками с полосками осторожно опускают до тех пор, пока нулевые точки линеек не коснутся жидкости [26].

Промежутки времени между отметками на бумаге устанавливают в зависимости от вида бумаги и вязкости применяемой для испытания жидкости. Через различные промежутки времени по полоске бумаги отмечают высоту поднятия жидкости.

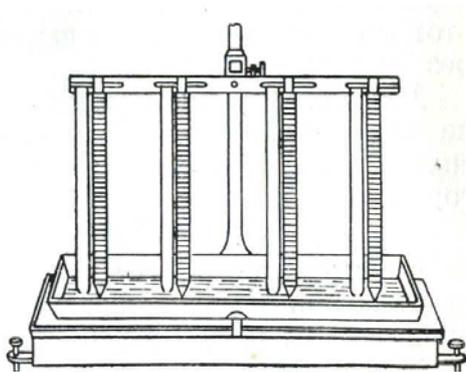


Рис. 18. Прибор для определения впитываемости воды.

Сопротивление разрыву. Сопротивление разрыву характеризуется разрывной длиной, выражаемой в метрах и рассчитываемой по разрывному грузу. Для некоторых видов бумаги нормируется не разрывная длина, а разрывной груз, выдерживаемый полоской бумаги шириной 15 мм. Для ряда сортов картона и фибры нормируется разрывной груз в пересчёте на 1 см² поперечного сечения.

Определение разрывного груза (усилия) производят на аппарате, показанном на рис. 20, причём расстояние между зажимами устанавливается в 180 мм, а ширина полосок: бумаги – 15 мм. Для испытания берут пять полосок продольных и пять поперечных.

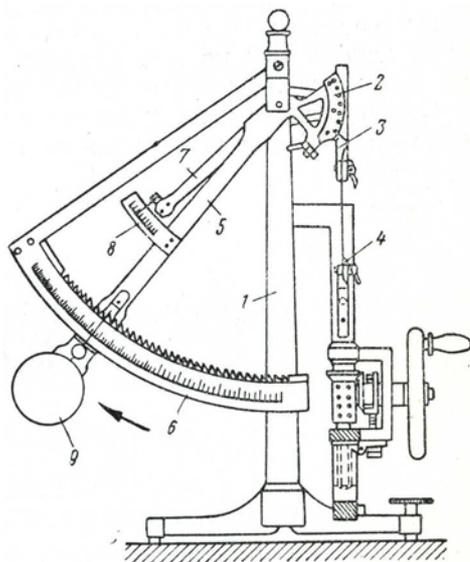


Рис. 19. Аппарат для испытания бумаги на разрыв

1 – штатив; 2 – сегмент; 3 – верхний зажим; 4 – нижний зажим; 5 – большой рычаг; 6 – передний сегмент и шкала; 7 – малый рычаг; 8 – шкала; 9 – груз.

Все десять полосок взвешивают на аналитических весах и определяют средний вес полоски.

Разрывная длина в метрах определяется по формуле:

$$L = \frac{l}{g} \cdot g_1;$$

где:

l - длина испытуемой полоски в м;

g - средний вес полоски в г;

g_1 - разрывной груз в г.

Можно определить разрывную длину также и по формуле:

$$L = \frac{g_1}{b \cdot g'}$$

где:

g_1 - разрывной груз в г.;

b – ширина полоски в м;

g – вес в 1 м² испытуемой бумаги в г.

После проведения ряда опытов можно увидеть, что самые лучшие прочностные характеристики у образцов композиционного материала в соотношении 60:40 и 50:50.

Полученные образцы бумаги и картона обладают более высокими прочностными свойствами и могут использоваться, как упаковочный и теплоизоляционный материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определены оптимальные соотношения компонентов для композиционного бумажного материала, с лучшими физико-химическими свойствами. Разработана технология изготовления бумажного материала на основе сырьевых ресурсов Узбекистана: целлюлоза из хлопкового линта и базальтового волокна.

В данной дипломная работа раскрывается практическая значимость результатов исследования композиционных материалов на основе базальтового волокна и целлюлоза из хлопкового линта. Определена целесообразность использования целлюлоза из хлопкового линта и базальтового волокна для создания бумажного материала с повышенной прочностью. Показана практическая значимость и перспектива разработки бумаги и на её основе тепло- и звукоизоляционных изделий для строительной индустрии.

Возможность получения бумаги и картона с высокопрочностными качествами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А., «Узбекистан на пороге достижения независимости». Ташкент, "Узбекистан", 2011.
2. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф., «Основы производства базальтовых волокон и изделий», Москва «Теплоэнергетик», 2002.
3. «Иктисодиёт ва инновацион технологиялар» илмий электрон журнали № 2 ноябрь, 2011 йил. Г. Р. Рахмонбердиев, доктор технических наук, М. М. Муродов, кандидат технических наук, доцент, Ташкентского технологического института.
4. Б. Г. Кадыров, Ю. Д. Ташпулатов, М. Т. Примкулов, Технология хлопкового линта, целлюлозы и бумаги. Ташкент: Фан 2005, - 172 с.
5. Пелех Б. Л., Махова М. Ф., Джигирис Д. Д., Методы исследований базальтовых волокон и их физико-химические свойства // Базальтоволокнистые композиционные материалы и конструкции. – К: Наук. Думка, 1980. – С. 81-112.
6. Дрепин Н. Ф., Махова М. Ф., Джигирис Д. Д. Теплопроводность базальтовых волокон // Строительные материалы и конструкции. 1977. № 4 . С. 40-41.
7. Никандров В. С. Исследование каталитическое кристаллизации бесщелочных стёкол// Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла. – М.; Л.: Изд. АН ССР, Вып. 1.
8. Китайгородский И. И., Бондарев К. Т. Экономическая газета. – 23 октября 1962.
9. Верт Ж. Л., Каменцев М. В. Образование сульфидов при взаимодействии сернистого железа с оксидами металлов // Журнал неорганической химии. 1956. № 1. С. 489.
10. Лебедев П. И. О природе силикатов и рудных магм. – М. Изд. АН СССР, 1946.

11. Цветков А. И. Т. 2-го Совещания по экспериментальной минерологии и петрографии. – М.: Изд. АН СССР, 1937.
12. Алексеев А. Г., Федорова Л. А. Рентгенографическое исследование катализированной кристаллизации стёкол // Стеклообразное состояние. – М.: Л.: Изд. АН СССР, 1963. Вып. 1.
13. Михеев В. И. Рентгенометрический определить минералов. – М.: Госгеолтехиздат. 1957.
14. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
15. Мясников А. А., Асланова М. С. Влияние термообработки на кислостойчивость базальтовых волокон // Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон. (Матер. 1-го Всесоюз. симпозиума по стеклянному волокну, 7-9 февраля, 1967). Часть 1. – М., 1968.
16. Павлушкин Н. М., Септюрин Г. Г. Практикум по технологии стекла. – М.: Промстройиздат, 1957.
17. Китайгородский И. И., Ходаковская Р. Я. О возможности дифференциального термического анализа при исследовании кристаллизации стёкол // Доклады АН СССР. 1966. Т. 1967. № 4.
18. Хан Б. Х. // Теория и практика процессов литья. – К.: Институт проблем литья АН УССР, 1967. С. 183-190.
19. Романов А. И. Исследование состава и структуры базальтового каменного литья.: Атореф. дисс. канд. наук. – М., 1955.
20. Ротьянц А. А. Опыт литья и отжига базальтов в песчаных формах // Минеральное стекло. 1936. № 1.
21. Китайгородский И. И., Павлушкин Н. М., Колесов Ю. И. и др. Катализированная кристаллизация шлаковых стёкол на сульфидах тяжёлых металлов // Стеклообразные системы и материалы. – Рига: Зинатне, 1967.
22. Волден Я. Исследования процесса плавления и кристаллизации горных пород типа базальта // Проблемы каменного литья. – К. Изд-во АН УССР, 1963.

23. Балашов В. Н., Школьников Я. А. Исследование процесса получения суперультратонкогошпательного стеклянного волокна // Стекло и керамика. 1967. № 4.
24. Зак А. Ф., Нанько Ю. П. Прочность и деформации стеклянного волокна при высоких температурах // Научно-исследовательские труды ВНИНСВ. Гизлегпром. 1953. Т. 4.
25. Власов А. Н., Шерстюк А. И. Теоретическое исследование возможности применения метода дифференциального термического анализа для количественного изучения процесса кристаллизации // Стеклообразное состояние. – М: Л.: Изд. АН СССР, 1963. Вып. 1.
26. Абрамян А. В. Исследование процесса выщелачивания стекловидных базальтов // Стекло и керамика. 1963. № 7.
27. Янкелев Л. Ф. Производство огнеупорной ваты за рубежом // Огнеупоры. 1962. № 12.
28. Махова М. Ф., Медалович Н. П. Теплопроводность базальтовых волокон // Строительные материалы и конструкции. 1977. № 4. С. 40-41.
29. Тутаков О. В., Махова М. Ф., Горобинская В. Д. и др. Звукопоглощающий материал из базальтового волокна // Строительные материалы и конструкции. 1984. № 2. С. 13.
30. Андреев И. А., Губарени Н. И., Демьяненко Ю. Н. и др. Исследование грубых волокон в цементно-волокнистых строительных композициях// Химическое машиностроение. – К.: Техника, 1985 – С. 51-54.
31. [www.http://tfi.uz/pgf/rolimer_uzl.pdf](http://tfi.uz/pgf/rolimer_uzl.pdf).
32. [www.http://tfi.uz/pgf/sell_uzk.pdf](http://tfi.uz/pgf/sell_uzk.pdf).
33. [www.http://tfi.uz/pgf/paper_uzk.pdf](http://tfi.uz/pgf/paper_uzk.pdf).