

УДК 676

А.И. Безлаковский¹, В.К. Дубовый²¹ОАО «Новгородский завод стекловолокна»²С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

Безлаковский Антон Игоревич родился в 1974 г., окончил в 1997 г. Новгородский государственный университет, генеральный директор ОАО «Новгородский завод стекловолокна». Имеет 5 печатных трудов в области химии и исследования минеральных волокон.
Тел.: 89217304943



Дубовый Владимир Климентьевич родился в 1967 г., окончил в 1991 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент кафедры целлюлозно-бумажного производства С.-Петербургской государственной лесотехнической академии. Имеет более 40 печатных работ в области технологии бумаги и картона.
Тел.: 89219993656



СВЯЗЕОБРАЗОВАНИЕ В МИНЕРАЛЬНО-ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТАХ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Исследовано связеобразование в композитах на основе минеральных волокон методом инфракрасной спектроскопии; предложена гипотеза формирования структуры композитов при участии хлопковых волокон с добавкой соединений алюминия.

Ключевые слова: композиты, ИК-спектроскопия, минеральные волокна, хлопковые волокна, водородная связь.

В ранее проведенных исследованиях [2–4] было установлено, что межволоконные связи в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон с использованием в качестве связующих полигидроксокомплексов солей алюминия носят характер координационных. Эти связи возникают за счет включения поверхностных гидроксильных групп и других лигандов минеральных волокон в координационную сферу полигидроксокомплексов алюминия. Методами инфракрасной спектроскопии установлено, что значительная часть этих связей по своим энергетическим характеристикам может быть отнесена к водородным.

В случае получения минерально-волоконистых композитов повышенной прочности целесообразно использование растительных волокон различного вида. При этом термостойкость полученных материалов снижается, но в ряде случаев требуются композиты, обладающие более высокой прочностью и меньшей термостойкостью. Использование для этой цели растительных волокон целесообразно, так как этот процесс можно осуществить в рамках единого технологического цикла, создав композицию волокон и осуществив их формование на бумагоделательной машине без дополни-

тельных переделов. Существенное значение имеет экономическая составляющая, поскольку растительные волокна заведомо дешевле как минеральных, так и полимерных связующих.

Представляет интерес для целей упрочнения использовать полимерные термопластичные волокна, способные к образованию дополнительных межволоконных связей в композитах.

Использование волокнистых связующих различных видов усложняет механизм связеобразования и требует специального изучения, результаты которого должны лечь в основу технологии композитов повышенной прочности на основе минеральных волокон.

В качестве основного метода исследования была предложена инфракрасная спектроскопия с разложением спектров на гауссовы контуры и определением энергетических характеристик связеобразования.

Измерение спектров пропускания минеральных волокон, а также минеральных волокон с добавкой сульфата алюминия и хлопкового волокна, размолотого в мельнице ЦРА до 70 °ШР, производилось с помощью ИК-спектрометра Spesord в диапазоне частот 2700...3800 см⁻¹, характерных для колебательных частот гидроксильных групп, охваченных водородной связью. Анализ формы полосы поглощения гидроксильными группами использовали для оценки характерных длин водородной связи в минеральных волокнах. В основу анализа положено использованное ранее [6] соотношение длины водородной связи d с частотой поглощения ν гидроксильной группой, охваченной водородной связью. В настоящей работе этот подход используется для исследования влияния водородной связи на формирование микрокомпозитов на основе минеральных волокон и гидроксилсодержащих компонентов.

Форма гидроксильной полосы поглощения анализируется с помощью эмпирического соотношения частоты колебаний протона ν в гидроксильной группе и расстояния d (Å) до ближайшего атома кислорода:

$$\nu = A - B \exp(-d/C), \quad (1)$$

где A , B и C – численные коэффициенты, определяемые на основании анализа литературных данных [1]: $A = 3590$ см⁻¹; $B = 3,04 \cdot 10^{11}$ см⁻¹; $C = 0,13$

Å.

На рис. 1 приведены фрагменты ИК-спектров пропускания для стекловолокна в области 2800...3600 см⁻¹ с характерными полосами поглощения; стекловолокна со связующим на основе сульфата алюминия; хлопкового волокна; композита на основе стекловолокна с введением 30 % сульфата алюминия и 10 % хлопкового волокна.

Видно, что введение 30 % Al₂O₃ в стекловолокно индуцирует широкую

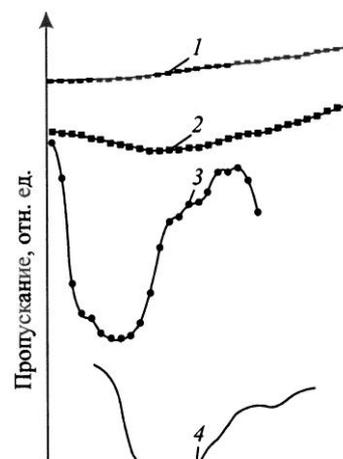
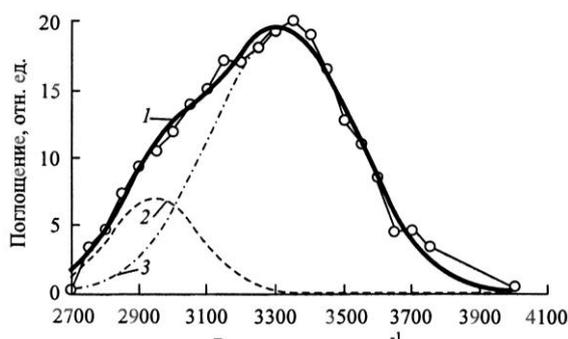


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров образцов в области колебательных частот гидроксид-ионов: 1 – стекловолокно; 2 – стекловолокно + 30 % Al₂(SO₄)₃; 3 – стекловолокно + 10 % хлопка + 30 % Al₂(SO₄)₃; 4 – хлопок

асимметричную полосу поглощения. В целях анализа формы полосы поглощения производили ее разложение на гауссовы контуры, пример которого для двух контуров представлен на рис. 2. Такое разложение вполне удовлетворительно описывает экспериментальную полосу поглощения для базальтового волокна. Контур с максимумом на частоте 2950 см^{-1} соответствует более сильной (меньшее расстояние до ближайшего атома кислорода $d = 2,65 \text{ \AA}$), контур с максимумом на частоте 3320 см^{-1} – более слабой ($d = 2,77 \text{ \AA}$) водородной связи. Точность разложения по площади контура составляет около 1 %. В исследованной области частот наблюдалась зависимость формы полосы поглощения от состава минеральных волокон и процентного содержания введенного Al_2O_3 , что интерпретируется как изменение силы водородной связи. Для оценки величин сил сильной и слабой водородных связей определены соотношения площадей соответствующих гауссовых контуров. Зависимость силы водородной связи от процентного содержания Al_2O_3 в минеральных волокнах иллюстрируется диаграммой (рис. 3), из которой видно, что наиболее сильная водородная связь проявляется в каолините, содержащем 80 % Al_2O_3 .

Рис. 2. Разложение полосы поглощения базальтового волокна на гауссовы контуры: 1 – полоса поглощения; 2 – гауссов контур сильной Н-связи; 3 – слабой Н-связи



Таким образом, анализ фрагментов ИК-спектров показывает, что введение полигидроксикомплексов алюминия организует межволоконное связеобразование между минеральными волокнами, которое можно квалифицировать как водородную связь.

С использованием вышеизложенных методов измерения спектров пропускания и анализа форм полосы поглощения гидроксильными группами, в основу которого положено соотношение длины водородной связи d с частотой поглощения ν гидроксильной группой, охваченной водородной связью, исследованы образцы стекловолкна с добавкой

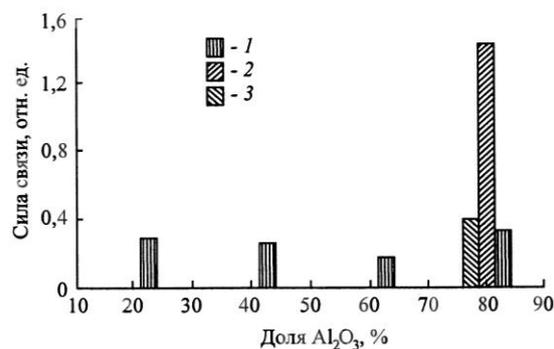


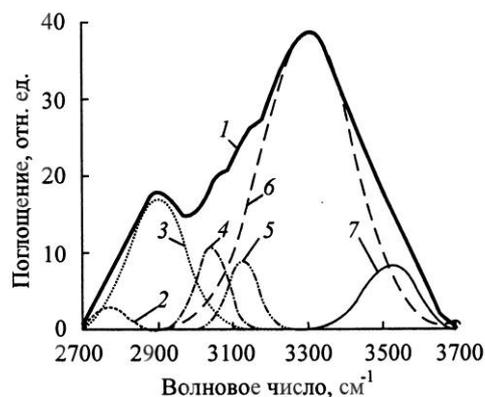
Рис. 3. Влияние количества связующих на силы водородной связи в образцах: 1 – стекловолкно, 2 – каолинит, 3 – базальт

хлопковой целлюлозы, размолотой до 70 °ШР в мельнице ЦРА в присутствии 30 % сульфата алюминия (см. рис. 1).

При анализе фрагмента ИК-спектра хлопковой целлюлозы обнаруживаются полосы поглощения, наиболее выраженные при частотах 3100 и 3280 см^{-1} и характерные для гидроксильных групп, связанных сильной водородной связью. Здесь же приведен фрагмент ИК-спектра стекловолкна с добавкой 30 % сульфата алюминия и 10 % хлопкового волокна, на котором видно смещение в высокочастотную область (3300...3500 см^{-1}), что характерно для слабых водородных связей, а также менее выраженные полосы 3100 и 3250 см^{-1} для хлопкового волокна.

Разложение на гауссовы контуры (рис. 4) подтвердило распределение связей, характерное для смеси волокон, но при этом образование новых пиков не обнаружено, что означает отсутствие какого-либо химического взаимодействия составляющих композитов.

Рис. 4. Разложение полосы поглощения (1) стекловолкна + 10 % хлопка + 30 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (рН 7,68) на гауссовы контуры: 2 – максимум поглощения при $\nu = 2775 \text{ см}^{-1}$ (2 %); 3 – 2990 (17 %); 4 – 3042 (6 %); 5 – 3125 (5 %); 6 – 3300 (62 %); 7 – 3525 см^{-1} (8 %)



Однако при сравнении интенсивности связеобразования в композитах со связующим на основе сульфата алюминия и размолотого хлопкового волокна замечено значительное увеличение доли сильных водородных связей за счет связей в хлопковых волокнах (пик при 2900 см^{-1} , соответствующий сильной водородной связи). Связи, образованные путем взаимодействия минеральных волокон с полигидроксикомплексами алюминия, менее энергичны, так как их длина выше. Хорошо размолотые хлопковые волокна, естественно, более сильный активатор как гомогенных (между однородными волокнами), так и гетерогенных (между хлопковыми и минеральными волокнами) связей.

Следует отметить, что в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон в присутствии связующих, как и в бумажных материалах на основе растительных волокон, по крайней мере, существуют следующие виды связей: обусловленные силами трения и зависящие главным образом от характера поверхности волокон и плотности структуры; межмо-

лекулярного взаимодействия, или силы Ван-дер-Ваальса; водородная связь как частный случай координационной.

Существенная разница в связях минеральных и растительных волокон заключается в следующем. В бумаге и картоне из растительных волокон силы трения и Ван-дер-Ваальса вносят незначительный вклад в прочность по сравнению с водородными. С.Н. Иванов [5] справедливо отмечает, что чем меньше прочность бумаги (например, из неразмолотых и слабо размолотых волокон), тем большая часть общей прочности возникает за счет сил трения и Ван-дер-Ваальса. В случае материалов из минеральных волокон роль сил трения и Ван-дер-Ваальса может быть еще больше и даже превышать таковую для водородной связи. Когда в структуре композита на основе минеральных волокон присутствуют растительные волокна, отмечено преобладание более прочных водородных связей, увеличивающих прочностные характеристики материала в целом.

Отсутствие химического взаимодействия и очевидная невозможность образования водородных связей непосредственно между минеральными и растительными волокнами предполагает наличие самостоятельных структур минеральных волокон, связанных полигидроксокомплексами, и растительных волокон, связанных водородными связями. Поскольку композиты производятся по традиционной технологии, т.е. из совместной волокнистой суспензии и при достаточно низких концентрациях, что обеспечивает равномерное распределение волокон в суспензии, существует высокая вероятность взаимного проникновения самостоятельных сетчатых структур, их уплотнения и образования достаточно прочного композита.

9

Выводы

1. Межволоконные связи в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон в присутствии хлопковых волокон интенсифицируются благодаря лучшим бумагообразующим свойствам.

2. Минеральные и растительные волокна не образуют непосредственно между собой связей физико-химического характера.

3. Упрочение композитов на основе минеральных волокон связано с образованием взаимнопроникающих сетчатых структур минеральных и растительных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берсукер, И.Б. Электронные строения и свойства координационных соединений [Текст] / И.Б. Берсукер. – Л.: Химия, 1976. – 2-е изд. – 380 с.

2. Дубовый, В.К. Изучение механизма возникновения свойств влагопрочности в бумаге из минеральных волокон [Текст] / В.К. Дубовый, Г.И. Чижев, В.В. Хованский // Лесн. журн. – 2005. – № 2. – С. 101–104. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Дубовый, В.К. Связеобразование в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон [Текст] / В.К. Дубовый // ЖПХ. – 2005. – Т.78, вып.10. – С. 1733–1738.
4. Дубовый, В.К. Силы связи в бумаге из растительных и минеральных волокон [Текст] / В.К. Дубовый, Г.И. Чижев // Лесн. журн. – 2005. – № 4. – С.116–124. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Иванов, С.Н. Технология бумаги [Текст] / С.Н. Иванов // Школа бумаги. – 2006. – С. 695.
6. Формирование композитов на основе минеральных волокон [Текст] / В.К. Дубовый [и др.] // Письма ЖТФ. – 2005. – Т. 31, В.19. – С. 67–71.

Поступила 12.07.09

A.I. Bezlakovskiy¹, V.K. Duboviy²

¹JSC «Novgorod Mill of Glass Fiber»

²Saint-Petersburg State Forest Technical Academy

Bond-formation in Mineral-fiber Composites of High Strength

The bond-formation in composites on the mineral-fiber basis is investigated by the method of infrared spectroscopy. The hypothesis of the composite structures formation based on cotton fibers with addition of aluminium compounds is offered.

Keywords: composites, infrared spectroscopy, mineral fibers, cotton fibers, hydrogen bond.
