

ISSN 0536 - 1036

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ
УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ

1

2011



УДК 676.19

А.С. Смолин, В.К. Дубовый, Д.Ю. Комаров

С.-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров

Смолин Александр Семенович окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 130 научных трудов в области изучения процессов бумажно-картонного производства, химии бумаги, использования вторичного волокна.
E-mail: smolin@gturp.spb.ru



Дубовый Владимир Климентьевич родился в 1967 г., окончил в 1991 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, доцент С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 40 печатных работ в области технологии бумаги и картона.
E-mail: dubovy2004@mail.ru



Комаров Дмитрий Юрьевич родился в 1985 г., окончил в 2007 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУРП. Имеет 2 печатные работы в области технологии бумаги.
E-mail: komarossi@rambler.ru



«ПЕННЫЙ» СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ БУМАГОПОДОБНЫХ КОМПОЗИТОВ

Доказано, что при «пенном» способе формования, благодаря улучшению структуры и повышению удерживаемости связующего, возрастают прочностные и фильтрующие характеристики материала.

Ключевые слова: минеральные волокна, стекловолокно, ПАВ, «пенный» способ, пенообразование, дисперсность, фильтровальные материалы, полигидроксокомплексы алюминия, нанокompозиты.

Бумагоподобные композиты на основе минеральных волокон обладают рядом уникальных, особенно для фильтрующих материалов, свойств. Это высокие термо-, хемо- и биостойкость, устойчивость к различного рода излучениям, низкое аэродинамическое сопротивление в сочетании с высоким улавливающим эффектом [2]. При получении таких композитов в первую очередь приходится решать задачу диспергирования перед отливом длинных минеральных волокон (10...40 мм) в целях получения равномерной структуры. Эта задача отчасти решается значительным разбавлением массы до 0,015...0,020 % с использованием наклонной сетки, что приводит к увеличению расхода воды и усложнению конструкции БДМ [4].

Альтернативой является «пенный» способ формования, который позволяет получать равномерные и прочные материалы из длинных волокон на обычных плоскосеточных БДМ без избыточного расхода воды [3].

На кафедре технологии бумаги и картона СПбГТУРП были проведены исследования, направленные на подтверждение вышеупомянутых преимуществ пенного способа формования. Перед нами стояли следующие цели:

- экспериментально найти факторы, которые оказывают существенное влияние на характеристики получаемой высокодисперсной пены, а также подобрать оптимальный пенообразователь;
- разработать методы анализа основных характеристик пены и определить

Таблица 1

Чувствительность ПАВ к факторам пенообразования и их оптимальные значения

| Фактор пенообразования | Чувствительность ПАВ | | | Оптимальные значения фактора |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------|----------------|------------------------------|
| | неионо- генных | цвитер- ионных | катион- ных | |
| Концентрация ПАВ | ** | ** | ** | 1,0...1,5 мг/л |
| Продолжительность перемешивания | ** | ** | ** | 8...12 мин |
| Частота вращения мешалки | *** | *** | *** | 1500...2000 об/мин |
| pH среды | * | * | *** | 7 |
| Жесткость воды | * | * | *** | – |
| Тип мешалки (якорная, пропеллерная) | * | * | * | – |

* Незначительная. ** Умеренная. *** Значительная чувствительность.

оптимальные значения этих характеристик;

пенным способом (в лабораторных условиях) из минеральных волокон получить образцы материалов, обладающих высокими прочностными и фильтрационными характеристиками;

испытать неорганическое связующее на основе полигидроксокомплексов алюминия и оценить влияние их концентрации на свойства получаемого материала.

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков газа, разделенных пленками жидкости. Механизм образования пузырька пены заключается в формировании адсорбционного слоя на межфазной поверхности газообразного включения в жидкой среде, содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ) [5].

Основные характеристики пены [5]: пенообразующая способность раствора (вспениваемость) – это количество пены, выражаемое ее объемом, который образуется из постоянного объема раствора;

кратность пены – представляет собой отношение объема пены к объему раствора, пошедшего на ее образование;

стабильность (устойчивость) пены – ее способность сохранять общий объем и дисперсный состав и препятствовать истечению жидкости;

дисперсность пены, которая может быть задана средним размером пузырька и распределением пузырьков по размерам (дисперсия);

объемное содержание воздуха, которое характеризуется отношением объема жидкой фазы к общему объему.

Для получения пены в исследованиях использовали простой, но эффективный пеногенератор, состоящий из мешалки IKRW-14 с регулируемым числом оборотов и градуированной емкости.

В первой серии опытов в качестве пенообразователей применяли ПАВ различных классов (неионогенные, цвитер-ионные, катионные) торговой марки «Rhodia» (Франция). Характеристики пены оценивали через 0,5 и 10 мин после отключения мешалки.

В результате были определены основные факторы пенообразования и их оптимальные значения. Как видно из табл. 1, разные классы ПАВ имеют разную чувствительность к перечисленным ниже факторам, но на количество пены во всех случаях наибольшее влияние оказывало изменение числа оборотов мешалки (рис. 1).

Результаты, полученные для неионогенных ПАВ, сравнимы с результатами для более дорогих цвитер-ионных ПАВ [6], поэтому в дальнейших исследованиях использовали только неионогенные ПАВ.

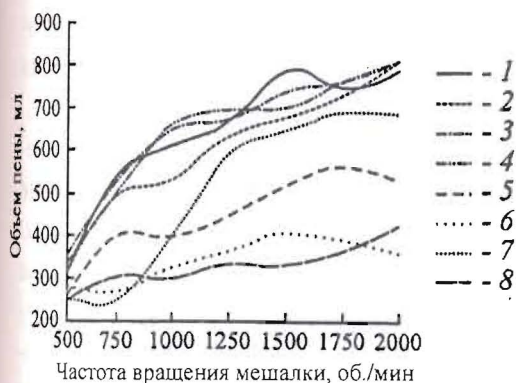


Рис. 1. Влияние числа оборотов мешалки на вспениваемость различных ПАВ: 1 – Rhodasurf ID 060, 2 – Viritaine CBSE, 3 – то же D40, 4 – то же CAB.A, 5 – Miranol ultra C-32, 6 – Antarox AG5, 7 – то же B79R, 8 – Geropon AS-200

Наилучшие результаты (табл. 2) показал Triton BG-10 Surfactant (70 %-й алкилполигликозид). Этот ПАВ обладает самой высокой вспениваемостью и кратностью пены, а также оптимальным объемным содержанием воздуха [3]. Кроме того, в спецификации производитель отмечает его хорошую биоразлагаемость. Поэтому все дальнейшие эксперименты с определением

дисперсности и изготовлением образцов материала проводили только с ним.

Основной физической механизм формирования материалов пенным способом заключается в том, что пузырьки мелкодисперсной пены до разрушения не позволяют волокнам сближаться и образовывать связи (рис. 2). Таким образом, волокна равномерно распределяются в межпузырьковом пространстве по всему объему пены, не образуя флоккул, а после ее разрушения равномерно формируются в полотно. Поэтому большое значение имеет дисперсность пузырьков пены, а также возможность регулировать ее, изменяя факторы пенообразования в зависимости от требуемых свойств будущего материала. Известно, что наиболее качественное бумажное полотно может быть получено при объемном содержании воздуха в пене около 55...75 %. Этому диапазону соответствует диаметр пузырьков воздуха в пределах 20...100 мкм при среднем значении 50 мкм [3].

Таблица 2

Испытания неионогенных ПАВ* (фрагмент)

| ПАВ | | Результаты эксперимента после отключения мешалки, мин | | | | | | |
|---|-------------------------|---|-----|-----|--------------------------------|----|----|----------------|
| Химическое название | Коммерческое название | Объем пены, мл | | | Объемное содержание воздуха, % | | | Кратность пены |
| | | 0** | 5 | 10 | 0** | 5 | 10 | |
| Октилфенол-этоксилат | Triton X-100 | 670 | 600 | 600 | 78 | 65 | 65 | 2,4 |
| Этоксилированные вторичные спирты | Tergitol 15-S-7 | 750 | 700 | 670 | 93 | 67 | 66 | 2,8 |
| | Tergitol 15-S-5 | 310 | 300 | 280 | 26 | 23 | 18 | 1,2 |
| Разветвленные этоксилированные вторичные спирты | Tergitol TMN-6 (90 %) | 720 | 460 | 350 | 89 | 50 | 29 | 1,8 |
| | Tergitol TMN-10 (90 %) | 650 | 600 | 590 | 85 | 58 | 58 | 2,4 |
| Алкилполигликозид | Triton BG-10 Surfactant | 780 | 760 | 750 | 100 | 72 | 71 | 3,0 |

* Факторы пенообразования: концентрация ПАВ – 1,0 мг/л; продолжительность перемешивания – 10 мин; частота вращения мешалки – 1500 об/мин; вода (объем – 250 мл, температура – +20 °С, pH 7). **Здесь и далее, в табл. 3, сразу после отключения мешалки.

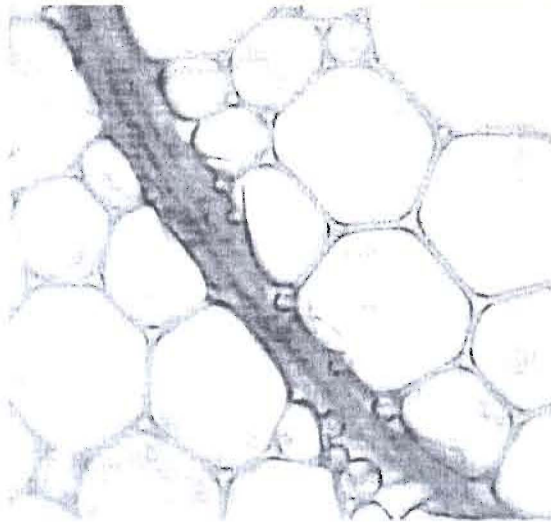


Рис. 2. Микрофотография пены с диспергированным базальтовым волокном (50X)

Целью следующей серии экспериментов было нахождение зависимости дисперсности от факторов пенообразования. Дисперсность оценивали с помощью микрофотографии. Для этого использовали цифровой микроскоп Ломо Эксперт с переменным увеличением (0...100X). Фотографии были сделаны при увеличении 50X, через 0, 5 и 10 мин после отключения мешалки.

На основе результатов экспериментов по определению дисперсности стоит отметить интенсивное увеличение среднего размера и дисперсии в течении первых 10 мин после отключения мешалки. Это говорит о некоторой нестабильности пены по дисперсному составу, хотя ее общий объем при этом изменяется незначительно. Поэтому необходимо стремиться к тому, чтобы формирование материала осуще-

ствлялось в течение первых 5 мин после приготовления пены. Иллюстрация экспериментов представлена на рис. 3.

Как видно из графиков, приведенных на рис. 3, наибольшее влияние на средний диаметр пузырьков оказывает число оборотов мешалки. Кроме того, сравнительно хорошее распределение пузырьков по размерам достигалось при более длительном перемешивании и более высокой концентрации ПАВ. Поэтому можно сделать вывод, что наилучшие показатели как дисперсности, так и объемного содержания воздуха (кратность пены) достигаются при 2000 об/мин, концентрации ПАВ 1,0...2,0 мг/л и продолжительности перемешивания около 10 мин, что в целом подтверждает теоретические данные, а также выводы, сделанные в первых экспериментах.

Ключевой частью работы было исследование и получение пенным способом бумагоподобных композиционных материалов на основе минеральных волокон и неорганического связующего. Образцы материала (отливки) изготавливали на лабораторном листоотливном аппарате ЛОА-2. При этом были использованы следующие виды минеральных волокон: микро- (диаметр $d = 0,25$ и $0,40$ мкм) и ультратонкие ($0,65$ мкм) стеклянные волокна; базальтовые волокна ($3,50$ мкм).



Рис. 3. Влияние числа оборотов мешалки (а), продолжительности перемешивания (б) и концентрации ПАВ (в) на средний диаметр пузырьков пены: 1 – спустя 10 мин после отключения мешалки; 2 – 5 мин; 3 – сразу после отключения

Определение дисперсности пены (ПАВ – Triton BG-10 Surfactant)

| Факторы пенообразования | | | Результаты эксперимента после отключения мешалки, мин | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|-----|-----|--------------------------------|----|----|----------------|--------------|--------|---------|--------------------------------|----|-----|
| Концентрация ПАВ, мг/л | Продолжительность перемешивания, мин | Частота вращения мешалки, об./мин | Объем пены, мл | | | Объемное содержание воздуха, % | | | Кратность пены | Дисперсность | | | | | |
| | | | 0** | 5 | 10 | 0** | 5 | 10 | | Дисперсия | | | Средний диаметр пузырьков, мкм | | |
| | | | | | | | | | | 0** | 5 | 10 | 0** | 5 | 10 |
| 0,2 | 10 | 1500 | 650 | 550 | 550 | 92 | 58 | 58 | 2,2 | 219,6 | 1407,2 | 3253,3 | 44 | 64 | 103 |
| 0,5 | | | 750 | 570 | 530 | 100 | 60 | 55 | 2,3 | 530,9 | 2659,3 | 4352,4 | 46 | 81 | 110 |
| 1,0 | | | 770 | 750 | 730 | 100 | 71 | 70 | 3,0 | 347,1 | 2209,1 | 6938,6 | 54 | 91 | 117 |
| 1,5 | | | 810 | 780 | 780 | 100 | 68 | 68 | 3,1 | 802,5 | 1919,4 | 3295,4 | 59 | 80 | 102 |
| 2,0 | | | 850 | 830 | 820 | 100 | 70 | 70 | 3,3 | 187,1 | 1103,5 | 7434,7 | 49 | 82 | 122 |
| 2,5 | | | 780 | 760 | 760 | 100 | 70 | 70 | 3,0 | 78,3 | 1306,5 | 3772,8 | 36 | 76 | 103 |
| 1,0 | 2 | 1500 | 730 | 710 | 710 | 100 | 68 | 68 | 2,8 | 783,1 | 2808,9 | 15124,3 | 56 | 89 | 148 |
| | 6 | | 770 | 750 | 750 | 100 | 71 | 69 | 3,0 | 93,0 | 4571,5 | 6282,2 | 45 | 88 | 124 |
| | 10 | | 770 | 750 | 730 | 100 | 71 | 70 | 3,0 | 347,1 | 2209,1 | 6938,6 | 54 | 91 | 117 |
| | 15 | | 770 | 730 | 710 | 100 | 71 | 69 | 2,9 | 67,4 | 478,5 | 1959,7 | 41 | 68 | 86 |
| | 20 | | 780 | 700 | 700 | 100 | 71 | 71 | 2,8 | 127,9 | 3226,7 | 6233,8 | 44 | 83 | 111 |
| 1,0 | 10 | 500 | 510 | 440 | 430 | 57 | 48 | 47 | 1,8 | 3536,1 | 1258,6 | 1233,3 | 97 | 76 | 87 |
| | | 1000 | 650 | 650 | 650 | 92 | 66 | 65 | 2,6 | 487,3 | 1616,3 | 6128,2 | 55 | 78 | 110 |
| | | 1500 | 770 | 750 | 730 | 100 | 71 | 70 | 3,0 | 347,1 | 2209,1 | 6938,6 | 54 | 91 | 117 |
| | | 2000 | 860 | 830 | 830 | 100 | 76 | 71 | 3,3 | 17,5 | 1066,1 | 1388,6 | 29 | 64 | 85 |

Минеральные волокна, в отличие от растительных, не способны самостоятельно образовывать достаточное количество водородных связей для создания прочных структур. Поэтому для получения отливок на основе минеральных волокон необходимо использовать связующие добавки. В данной работе было использовано неорганическое связующее на основе полигидроксикомплексов алюминия [1].

Навеску волокон перед формированием диспергировали на мешалке в 4 л воды до достижения однородной консистенции с учетом того, что масса 1 м^2 должна быть 100 г. Затем в массу добавляли рассчитанное количество связующего, ПАВ, и с учетом установленных выше факторов пенообразования ее перемешивали. Заданный pH массы устанавливали путем добавления раствора гидроксида натрия и контролировали по показаниям pH-метра (pH 7...8). В формующей камере листоотливного аппарата массу дополнительно разбавляли водой до 6 л.

Для оценки фильтрующих и прочностных свойств у всех отливок определяли следующие характеристики (в скобках указаны требования к этим характеристикам): толщина H , мм; прочность отливок при растяжении δ_r , кПа (не ниже 300 кПа); сопротивление образцов потоку воздуха Δp , мм вод. ст. (не более 10 мм вод. ст.); коэффициент проницаемости по масляному туману $K_{пр}$, % (не более $0,1 \cdot 10^{-4}$ %); капиллярная впитываемость, мм.

В первую очередь было оценено влияние концентрации связующего (5, 10, 15 и 20 %) на вышеперечисленные характеристики (рис. 4, а). При этом отливки получали классическим способом формования для каждого типа стекловолкна. На основании проведенных исследований были сделаны

выводы, что прочностные характеристики возрастают с увеличением концентрации связующего, это объясняется повышением прочности связей между волокнами. При этом капиллярная впитываемость падает, так как поры волокон заполняются связующим. Лучшие показатели качества отмечены у волокон с $d = 0,25$ мкм, т. е. с уменьшением диаметра волокон увеличиваются их удельная поверхность и количество поверхностных гидроксильных групп, способных образовывать связи.

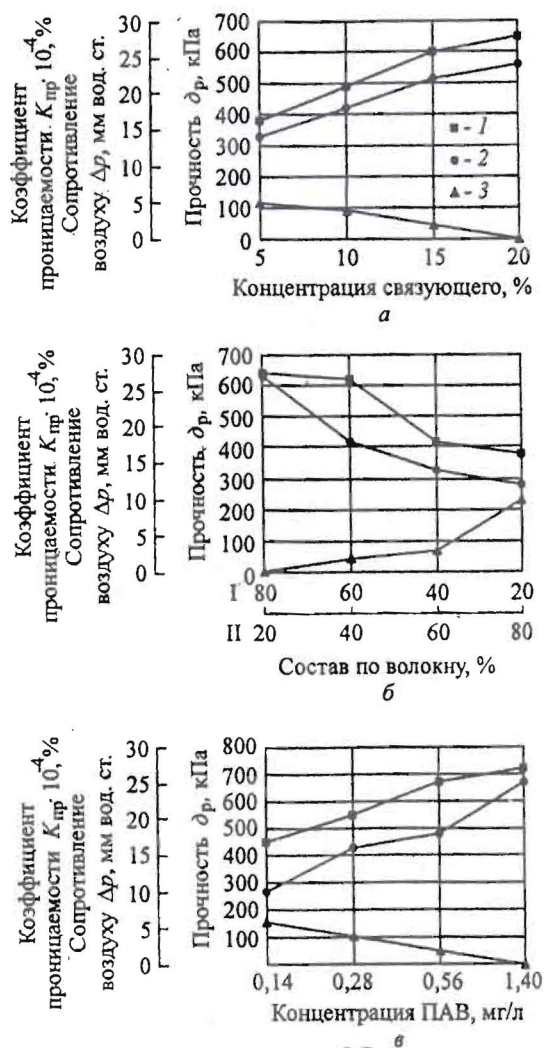


Рис. 4. Влияние концентрации связующего (а), состава по волоку (б) и концентрации ПАВ (в) на характеристики фильтровального материала (а – стекловолкно, $d = 0,25$ мкм; б – 0,25 (I) и 0,65 мкм (II), концентрация связующего 20 %; в – 0,25 мкм, 20 %): 1 – прочность, 2 – сопротивление воздуху, 3 – коэффициент проницаемости

Материал с диаметром волокна 0,25 мкм обладает самым низким коэффициентом проскока ($0,1 \cdot 10^{-4}$ %), высокими показателями прочности (650 кПа) и сопротивления потоку воздуха (24 мм вод. ст.). Последнее неприемлемо для использования данного материала в качестве фильтровального, поэтому было принято решение исследовать композиции стекловолнока различных диаметров (рис. 4, б).

Для составления композиций использовали стекловолноко диаметром 0,25 и 0,65 мкм при концентрации связующего 5, 10, 15 и 20 %. На основе этого эксперимента был сделан вывод, что при увеличении в материале доли волокна с диаметром 0,25 мкм прочность увеличивается. Соотношение волокна 40 (0,25 мкм) и 60 % (0,65 мкм) и концентрация связующего 20 % позволяют получить материал, пригодный для очистки газовоздушных сред, при этом образец имеет низкий коэффициент проницаемости ($0,3 \cdot 10^{-3}$), повышенное сопротивление потоку воздуха (14 мм вод. ст.) и недостаточно высокий показатель прочности.

Низкие прочностные характеристики связаны с неравномерной структурой при использовании классического способа формования длинных минеральных волокон. В целях улучшения структуры, а следовательно, прочностных и фильтровальных характеристик материала был применен пенный способ формования (рис. 4, в).

Сначала при отливке образцов использовали стекловолноко диаметром 0,25 мкм, при этом изменяли концентрации связующего и ПАВ. Было установлено, что с увеличением концентрации ПАВ улучшаются фильтровальные и прочностные характеристики. По-видимому, это обусловлено тем, что увеличение концентрации

ПАВ приводит к улучшению дисперсности пены. При более упорядоченной структуре происходит лучшее механическое задержание загрязнений, а за счет лучшего удержания связующего – и сорбционное задержание загрязнений, так как сульфат алюминия имеет хорошие сорбционные свойства.

В следующем опыте были получены и исследованы материалы на основе композиции с соотношением волокон 80 (0,40 мкм) и 20 % (0,65 мкм) и концентрации связующего 10 и 20 %. Как и в предыдущем случае, при увеличении концентрации ПАВ возрастает прочность и уменьшается сопротивление воздуху. Кроме того, полученный материал имеет низкий коэффициент проницаемости, что делает его пригодным для очистки сверхгазовоздушных сред при прочности 530 кПа, сопротивлении потоку воздуха 3,6 мм вод. ст., коэффициенте проницаемости $0,1 \cdot 10^{-4}$ %.

На последнем этапе были исследованы материалы на основе базальтовых волокон, полученные как классическим, так и пенным способом формования (рис. 5), и был сделан вывод, что для материалов из базальтовых волокон при повышении концентрации связующего сохраняется тенденция к увеличению прочности и снижению капиллярной впитываемости. Особен-



Рис. 5. Зависимость прочности от способа формования (концентрация ПАВ – 1,4 мг/л): 1 – пенный способ; 2 – классический способ

но важно, что при пенном способе формования из базальтовых волокон получают более прочные материалы при тех же расходах связующего, что и в классическом способе.

Обобщая результаты исследований, можно констатировать следующее:

найлены основные факторы пенообразования и установлены их оптимальные значения, на основе которых можно разрабатывать конкретные технологические режимы получения пены;

предложена простая методика анализа основных характеристик пены, которая позволяет сравнивать и выбирать ПАВ исходя из заданных целей; установлены оптимальные характеристики пены для формования материалов пенным способом;

в пенной среде получены инновационные бумагоподобные нанокompозиты на основе стеклянных и базальтовых минеральных волокон и неорганического связующего; разработана методика их получения;

доказано, что при пенном способе формования, благодаря улучшению структуры и повышению удерживаемости связующего, улучшаются прочностные и фильтрующие характеристики материалов.

Эти выводы подтверждают перспективность пенного способа формования для промышленного применения, а также для продолжения научных исследований в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубовый В.К. Связеобразование в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон // ЖПХ. 2005. Т. 78.
2. Дубовый В.К., Чижев Г.И. Создание фильтровальных материалов на основе минеральных волокон // Целлюлоза. Бумага. Картон. М., 2004.
3. Зольников Н.А., Смолин А.С., Козулина Т.И. «Пенный» способ формования // Исследования в области технологии бумаги и картона: Сб. науч. тр. Кудымкар: Кудымкарская типография, 1982. С. 9–13.
4. Смолин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2005. 423 с.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. 264 с.
6. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/К. Холмберг [и др.] / Пер с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

Поступила 12.03. 10

A.S. Smolin, V.K. Dubovyy, D.Yu. Komarov
Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers

“Foam” Technique of Papery Composites Molding

It is proved that strength and filtering characteristics of the material increase under the “foam” molding technique thanks to structure improvement and growth of cohesive retaining ability.

Keywords: mineral fiber, fiberglass, surface-active substance, “foam” technique, foam formation, dispersibility, filtering materials, polyhydroxocomplexes of alluminium, nanocomposites.