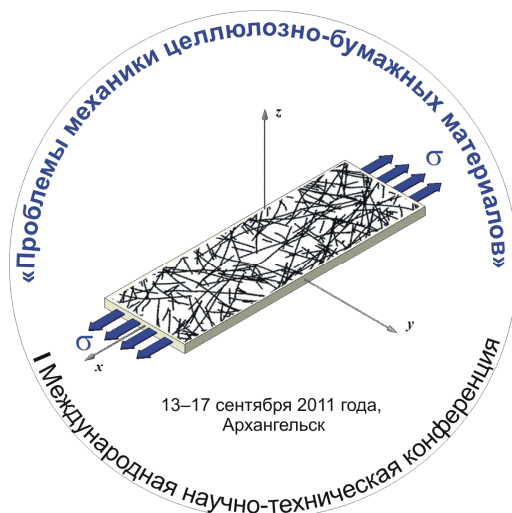




Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



МАТЕРИАЛЫ I МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

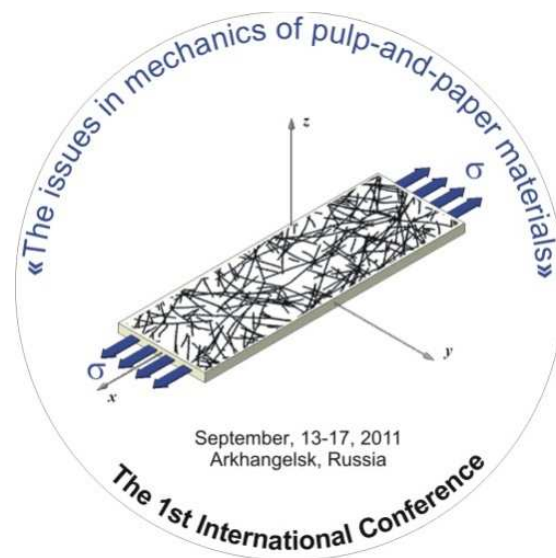
13–17 сентября 2011 г.

Архангельск
2011



Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

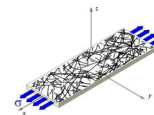
THE ISSUES IN MECHANICS OF PULP-AND-PAPER MATERIALS



PROCEEDINGS Ist INTERNATIONAL CONFERENCE

September 13–17, 2011

Arkhangelsk
Russia



СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА

В.К. Дубовый

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены перспективы использования и особенности получения бумагоподобных композитов на основе минеральных волокон.

STATUS AND PROSPECTS USE OF MINERAL FIBERS IN THE MANUFACTURE OF PAPER AND PAPERBOARD

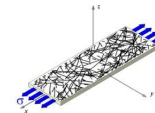
V. Dyboviy

Saint-Petersburg state technological university of plant polymers, Saint-Petersburg, Russia

Considered the prospects use and especially getting the similar to paper composites based on mineral fibers.

Высокий уровень развития технологий и оборудования непосредственно связан с созданием новых композиционных материалов и ростом их производства. Известно, что одной из основных общемировых тенденций развития ЦБП является увеличение на 3,0...4,5 % в год выпуска печатных и тароупаковочных видов бумаги и картона, при средних темпах прироста других видов такой продукции в 1,5...2,0 % в год. В тоже время, менее известно, что значительно более высокими темпами на 10...15 % в год увеличивается производство бумагоподобных материалов технического назначения из химических и особенно минеральных волокон. Это объясняется тем, что прогресс в наиболее наукоемких отраслях промышленности – авиакосмической, электронной, атомной, оборонной, а также в области нанотехнологий невозможен без применения минеральноволокнистых композитов, изготовленных методами бумажного производства. Указанные материалы обладают уникальными свойствами, принципиально недостижимыми у бумаги и картона из традиционного растительного сырья. Прежде всего к ним относятся био- термо- и хемостойкость.

В последние годы в России также значительно увеличилось производство стекловолокнистых композитов, изготавливаемых на БДМ с наклонным сеточным столом типа «No-wo-former» различных немецких фирм «Pama», «Bruderhaus», «ANDRITZ» и др. Эти композиты служат основой для изготовления мягкой кровли нового поколения, обладающих



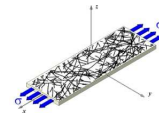
очень высокой долговечностью и рядом других преимуществ, по сравнению с традиционными материалами, например, толь. Однако за рубежом, наряду с указанными материалами, идет быстрое развитие производства фильтровальных, тепло- и шумоизоляционных материалов на основе различных минеральных волокон. В частности, фирма «Ватман» широко известная в мире как производитель высококачественной бумаги для черчения и рисования расширила в конце прошлого века ассортимент своей продукции, организовав производство фильтровальных видов бумаги из стекловолокна для качественного и количественного химического анализа, а также тонкой очистки медицинских и биологических жидкостей. Основным достоинством таких фильтровальных материалов является высокая инертность и стойкость к действию агрессивных жидкостей. У нас в стране в силу ряда причин (отсутствие на предприятиях ЦБП необходимого оборудования, технологий производства, высокой стоимости) указанные материалы пока не изготавливаются, хотя их выпуск, безусловно, актуален, в связи с планируемой диверсификацией многих отраслей отечественной промышленности.

Основным сырьем для изготовления бумагоподобных композитов различного назначения являются стеклянные волокна с температурой плавления от 500 до 1800 °С (кварцевые волокна), жаростойкие каолиновые волокна (алюмосиликатные), выпускаемые, например, в США под торговой маркой «Каовул» и «Файберфакс», базальтовые, а также керамические с температурой плавления 2500...3000 °С.

В зависимости от величины диаметра в микронах минеральные волокна в терминологии отечественных и зарубежных стандартов подразделяются на следующие группы (таблица): волокна диаметром 3,0...0,8 мкм называют супертонкими, 0,8...0,5 – ультратонкими, менее 0,5 мкм микротонкими. Удельная поверхность волокон может достигать 50 м²/г. Особое место занимают волокна диаметром около 0,1 мкм, называемые нановолокна.

Таблица. Группы минеральных волокон в зависимости от величины диаметра

Диаметр волокна, мкм	Марка волокон
3,0...0,8	супертонкие
0,8...0,5	ультратонкие
< 0,5	микротонкие
< 0,1	нановолокна



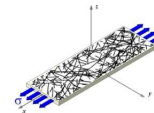
Минеральные волокна изготавливаются как непрерывными в виде нитей, так и дискретными длиной 2...10 мм, называемые штапельными. Преимущество непрерывных волокон является стабильность их диаметра. Однако в случае их использования в бумажном производстве они должны быть предварительно разрезаны на специальных машинах на требуемую длину волокон, что существенно их удорожает. Поэтому для производства бумагоподобных композитов наиболее часто применяют дискретные (штапельные) минеральные волокна.

Непрерывные волокна получают путем пропуска расплава через фильтры с последующим раздувом нитей горячим воздухом, штапельные – раздувом горячими газами центробежным и комбинированным способами: центробежно-дутьевым (ЦД), центробежно-фильерно-дутьевым (ЦФД), раздувом первичных волокон потоком горячих газов (РПВ). Наиболее подходящими для целей бумажного производства являются волокна полученные методом ЦФД и РПВ, так как они позволяют исключить не расплавившиеся минеральные включения, называемые «королевками» и получать ультратонкие, микротонкие и нановолокна. Именно, такие волокна обеспечивают наилучшие фильтрующие и изолирующие свойства минерально-волокнистым композитам. Однако их цена на порядок выше, чем у грубых и тонких волокон, цена которых составляет 25...35 руб. за 1 кг.

Наиболее дешевым и производительным является центробежный способ получения штапельных волокон. Именно этим способом получают на Украине базальтовые волокна, которые обладают рядом преимуществ перед стеклянными: более высокая жаростойкость, небольшая (не более 1 %) гигроскопичность, большая эластичность и хемостойкость, меньшей стоимостью и некоторыми другими. Однако, образование при указанном способе производства большого количества «корольков» (до 30 %) резко ухудшающих потребительские свойства композитов, практически, делают базальтовые волокна непригодными для их изготовления.

Решение этой проблемы заключается в отказе от центробежного способа раздува базальтовых волокон и переходе к воздушному раздуву или комбинированным способом. Основными производителями непрерывного и штапельного стекловолокна в России являются Новгородский, Владимирский, Полоцкий и Гусь-Хрустальный заводы.

Основными отличиями минеральных волокон от растительных полимеров, используемых в традиционной технологии бумажного производства являются: повышенная хрупкость и длина волокон, неспособность к



гидратации и фибрилляции при размоле и, следовательно, образованию прочных водородных связей. Последнее обстоятельство указывает на необходимость применения специальных связующих для повышения прочности бумагоподобных композитов, а повышенная длина и хрупкость волокон, специального оборудования для подготовки, перекачки и отлива минеральноволокнистой водной суспензии.

В качестве такого оборудования для роспуска применяют гидроразбиватели со специальным ротором, оказывающим «мягкое» воздействие на минеральные волокна. Для перекачки массы и в качестве смесительного используют объемметрические (мононасосы) и вибрационные насосы, не укорачивающие волокна.

Основными БДМ являются машины с наклонным сеточным столом. Современные машины такого типа работают на скорости до 300-400 м/мин, подачей массы более чем 200 м³/мин и массой 1 м² композита до 1500 г. Схема машины после сеточной части бывает различной и зависит от назначения композита, его плотности, применяемого связующего и ряда других факторов. Она может включать прессовую часть или не иметь ее. Сушка композита может быть контактной, конвективной, фильтрационной, с помощью ИК-излучения и комбинированной.

В качестве примера можно привести схему потока БДМ с наклонным сеточным столом на ООО «Завод Стекловолокна» (г. Воскресенск, Московской обл.) по выпуску бумагоподобного композита – основы из стекловолокна для мягкой кровли, рис.1.

Выбор вида связующего зависит от требуемых прочностных свойств композита и условий окружающей среды при его использовании. В простых условиях возможно применение различных органических связующих, в том числе растительных волокон, а также крахмала, поливинилспиртовых волокон, полимеризационных и поликонденсационных смол. Последние придают наибольшую прочность, жесткость и стабильность размеров композиту, но при сушке выделяют вредные газы, требующие дорогой и сложной системы их утилизации.

При работе композитов в тяжелых условиях – прежде всего при высокой температуре и агрессивной среде необходимо применение неорганических связующих, например, соединений поливалентных металлов.

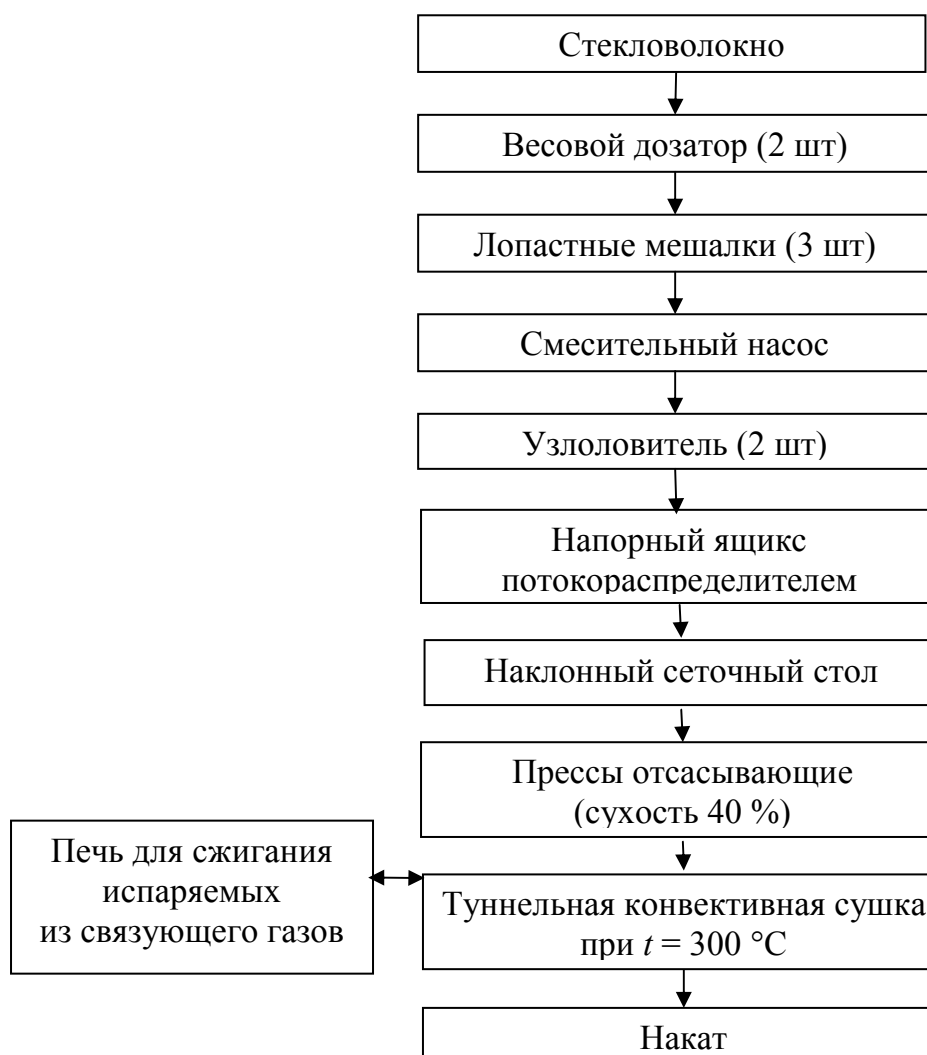
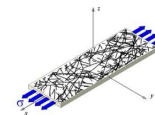


Рис. 1. Принципиальная блок-схема по выпуску бумагоподобного композита – основы из стекловолокна для мягкой кровли

Среди них наиболее изученными являются соединения алюминия. Установлено, что полиядерные комплексы алюминия, получаемые непосредственно в минерально-волокнутой суспензии при pH 8,5-9,5 в результате воздействия на продукты гидролиза сульфата или хлорида алюминия щелочи или кислоты в случае алюмината натрия, могут в несколько раз повысить прочность композитов из минеральных волокон.

Нельзя исключить и определенного вклада в повышение прочности композита силаноловых групп, которые могут образовывать водородные связи в местах контакта волокон и даже вступать в химические связи. Указанные группы образуются по следующей схеме, рис. 2:

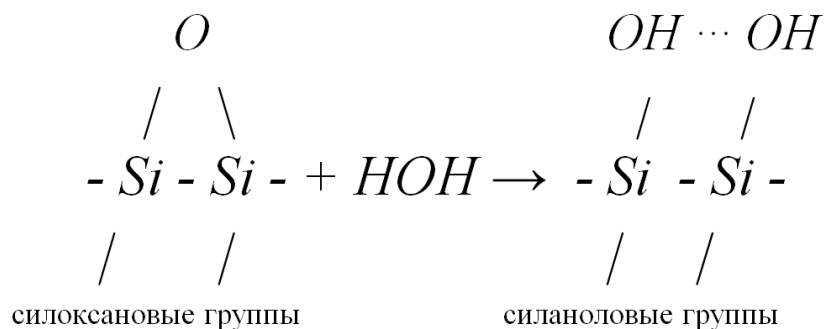
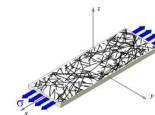


Рис. 2. Схема образования силаноловых групп

Она определяется тем, что при формировании стеклянных волокон в результате окислительного воздействия раскаленного газа на их поверхности увеличивается количество атомов кремния, которые в первый момент после образования волокна связаны между собой силиксановыми связями, а потом взаимодействуют с влагой воздуха, образуя силаноловые группы.

На основе данных световой и электронной микроскопии (рис. 3), охарактеризована структура минеральноволокнистых композитов содержащих полигидроксиакваацидокомплексы алюминия, как пористого материала с локализацией связующего в местах контакта волокон.

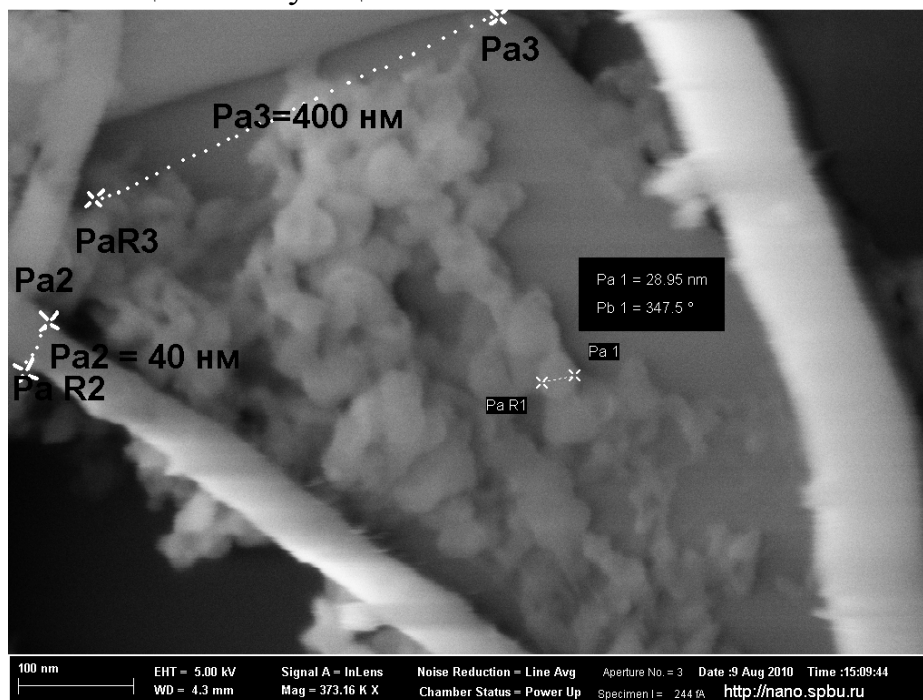
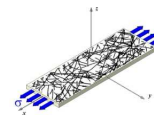


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение нанокompозита из минеральных волокон (диаметр 40...400 нм) и связующего на основе полигидрокси-комплексов солей алюминия (размер частиц 10...80 нм)



Результаты анализа рынка бумагоподобных композитов из минеральных волокон позволяют рекомендовать отечественным предприятиям ЦБП развивать их производство, для чего необходима закупка, видимо, вначале за рубежом, необходимого оборудования.

Особо хочется рекомендовать предприятиям освоение пенного способа формования указанных композитов. Опытный образец пенного генератора ранее успешно опробован на лабораторной БДМ ВНИИБа. Преимущества такого способа очевидны и заключаются в следующем:

- низкие затраты на создание и монтаж пеногенератора;
- возможность установки на любой, в том числе тихоходной и низкопроизводительной БДМ;
- исключение дорогого и сложного подготовительного оборудования, за счет дозированной подачи резанных или штапельных волокон непосредственно в пеногенератор.

Перспективным направлением развития технологии композиционных материалов на основе минеральных волокон является производство нанокompозитов. Наличие наносоставляющих в минеральноволокнистом композите таких как: нановолокна (наноразмерность диаметра от 40 нм), наночастицы (частицы связующего, наноразмерность 10-80 нм), нанопленки (наполнение пузырьков пены при «пенном» способе формования, толщина 4-100 нм), а также определяющее влияние наносоставляющих на свойства композитов, дает возможность производить инновационные композиты на основе минеральных волокон по нанотехнологии. Проект рассмотрен корпорацией «Роснано». Получено положительное заключение в рамках «нанотехнологий». Ведется подготовка к реализации проекта: «Разработка технологии и создание производства инновационных бумагоподобных нанокompозитов на основе минеральных волокон и неорганических связующих широкого спектра использования».