

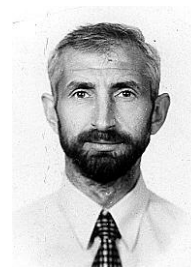


ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.2.036

В.К. Дубовый, Г.И. Чижов

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 40 печатных работ в области технологии бумаги и картона.

**СИЛЫ СВЯЗИ В БУМАГЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН**

Рассмотрены вопросы связеобразования и прочности бумаги из растительных волокон и бумагоподобных материалов из минеральных волокон, полученных методом мокрого формования.

Ключевые слова: бумага, минеральные волокна, силы связи, прочность, связующие вещества, размол, отлив, прессование, сушка бумаги.

Современный уровень развития техники в аэрокосмической, оборонной и в ряде других отраслей вызывает необходимость создания новых материалов, обладающих не присущими природным материалам свойствами. Среди них особое место занимают изделия из минеральных волокон, получаемые различными способами, в частности методами бумажного производства. Бумагоподобные материалы, обладая негорючестью, стойкостью к коррозии и биовоздействию, достаточно высокой прочностью и сравнительно малой плотностью в сочетании с прекрасными оптическими, электро-, тепло-, звукоизоляционными свойствами, находят все более широкое применение в различных областях техники.

Любой материал, изготовленный методами бумажного производства из растительных, минеральных и любых других волокон, должен обладать определенной прочностью, без которой он не только не может быть переработан в готовые изделия и эксплуатироваться в дальнейшем, но и вообще существовать. Поэтому изучение природы и величины сил связи между волокнами всегда являлось приоритетной задачей. Даже для бумаги, изготавливаемой из растительных волокон мокрым методом формования уже 20 столетий, природа межволоконных сил связи была признана только в 1957 г. на Кембриджском симпозиуме, т. е. когда бумагу из минеральных волокон только начали изготавливать на бумагоделательных машинах (БДМ).

Имеющиеся в литературе данные [5] и результаты собственных исследований позволяют установить как общее в формировании межволоконных сил связи в бумаге из растительных и минеральных волокон, так и значительные различия, определяемые, главным образом, их природой.

Общие факторы, от которых зависит механическая прочность материала из растительных и минеральных волокон – размеры и форма волокон; прочность отдельного волокна; связанная поверхность (площадь контакта волокон) и плотность связей на единицу связанной поверхности; гибкость (эластичность) волокон; распределение связей и напряжений (макроструктура листа) в бумаге и наличие химических вспомогательных веществ. Вполне понятно, что многие из этих факторов зависят в свою очередь от других факторов: микроструктуры и химического состава волокон, механической обработки и режима получения листового материала на БДМ. Поэтому трудно предсказать все свойства материала и совершенно невозможно целенаправленно управлять процессом получения бумаги без понимания природы и механизма связеобразования между используемыми для этого волокнами.

Волокна целлюлозы и практически все минеральные, особенно стеклянные, являются гидрофильными. При взаимодействии волокон с водой снижается их прочность, но по разным причинам. Наиболее важным результатом взаимодействия воды и целлюлозы, помимо оводнения доступных гидроксильных групп, следует считать явление набухания волокна. Оба эти эффекта зависят от одного и того же процесса – ослабления и разрыва связей в целлюлозном волокне. При размол целлюлозы облегчается доступ к гидроксильным группам, что приводит к увеличению набухания целлюлозных волокон, набухание способствует интенсификации процесса разрыва или ослабления связей внутри волокна. Развитие пластичности и гибкости волокон в результате ослабления их внутренней структуры способствует увеличению площади контактов волокон при формировании бумаги и образованию межволоконных связей за счет включения в водо-водородную, а в процессе сушки и в водородную связь гидроксильных контактирующих волокон.

Основную работу по разрыхлению структуры волокна, а также по дезориентации связей внутри волокна выполняет вода, вызывая процесс набухания. Размол является лишь толчком для более интенсивного протекания этих процессов, «катализатором» физико-химической реакции, результатом которой является разрыв и ослабление связей, присутствующих в волокне [6].

Неполимерные волокна неорганической природы, в частности минеральные, по своим свойствам и механическому поведению резко отличаются от целлюлозных. Структура, прочность, поверхностные свойства минеральных волокон определяются методом их получения и видом исходного материала [3, 4]. В каждом конкретном случае предысторию минеральных волокон необходимо тщательно анализировать и учитывать, поскольку важные для получения и использования бумагоподобных материалов характеристики во многом определяются способом их производства и видом волокна.

Внутренняя структура минеральных волокон принципиально иная, чем, например, целлюлозных волокон. Отсутствие в минеральном волокне

(кроме асбестового) более тонких образований (типа фибрилл или микрофибрилл в целлюлозных волокнах) предопределяет кардинальное различие в процессе взаимодействия с водой и межволоконного связеобразования. В минеральных волокнах вполне возможны микрокристаллические образования. Так, каолиновые (алюмосиликатные) волокна, благодаря высокой кристаллизационной способности и поверхностному натяжению соответствующих расплавов, обладают микрокристаллическим строением [1, 2]. 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 [2]. Следует отметить значительно более сложную внутреннюю структуру природных, в частности целлюлозных, волокон по сравнению с искусственными минеральными волокнами. В работе [1] указано, что внутренняя поверхность стеклянных волокон представлена только микротрещинами. Вода, попадая в них, снижает поверхностную энергию волокон и их прочность.

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

состояние поверхности и форма поперечного сечения волокна (гладкая, шероховатая или пористая поверхность волокна, круглая, овальная или звездчатая форма поперечного сечения ведут к различному, а в случае неправильной формы, и весьма сложному распределению напряжений в структуре соединения);

величина и постоянство диаметра волокна и фракционный состав по длине волокна (определяют такие важные показатели, как число волокон в системе и удельная поверхность волокон; параметры волокнистой системы могут иметь решающее значение для межволоконных взаимодействий в бумагоподобных материалах на основе минеральных волокон).

Механическая прочность бумагоподобных материалов из минеральных волокон определяется силами когезии между ними и будет тем больше, чем меньше диаметр волокон и больше их длина и внешняя удельная поверхность. Однако на практике не удается получить прочного пригодного для эксплуатации материала, даже когда внешняя удельная поверхность волокон достигает $50 \text{ м}^2/\text{г}$, а их диаметр – $0,05 \text{ мкм}$ [4].

Измерение показателей прочности волокнистого материала практически всегда дает информацию о развитии межволоконного связеобразования. В табл. 1 приведены выбранные из массива данных минимальные (числитель) и максимальные (знаменатель) значения показателей прочности при растяжении для образцов бумаги из целлюлозных и минеральных волокон.

Образцы целлюлозного волокна выбирали из лабораторных отливок, полученных из 6 видов целлюлозы, не размолотых и размолотых до различной степени помола; на основе минерального волокна – из лабораторных образцов, отлитых из 5 видов каолиновых и базальтовых волокон без свя-

Таблица 1

**Сравнительные показатели прочности при растяжении (МПа)
образцов из целлюлозы и минеральных волокон**

Показатель	Значение показателя для образца	
	целлюлозы	минеральных волокон
Начальный модуль упругости	2 600,0 / 15 000,0	1,4 / 230,0
Разрушающее напряжение	13,000 / 100,000	0,025 / 1,400

зующего и со связующим. Отлив осуществляли в сравнимых условиях на листоотливном аппарате ЛА-М69.

Анализируя данные табл. 1, отмечаем, 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 прежде всего о принципиальном отличии механизмов связеобразования для целлюлозных и минеральных волокон. Этот вывод не претендует на новизну, однако различие в уровне прочности образцов, полученных в идентичных условиях, впечатляет. Кроме того, установлено минимальное влияние на прочность бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон прочности самих волокон. Поэтому для обеспечения даже незначительной по сравнению с бумагой из целлюлозы прочности, необходимой для последующей эксплуатации, требуется введение связующих веществ.

Применение в качестве связующей добавки растительных или термопластичных синтетических волокон решает проблему упрочнения материалов на основе минеральных волокон, но одновременно существенно снижает уровень достоинств последних. Это связано, прежде всего, со снижением термо-, хемо- и биостойкости готовых материалов, поскольку сами связующие подобными характеристиками не обладают. Кроме того, добавка связующих на основе растительных волокон или термопластичных полимеров в значительной степени уплотняет структуру, что делает их непригодными в большинстве случаев для использования в качестве фильтрующих материалов из-за резкого увеличения сопротивления фильтра фильтруемой среде.

Таким образом, с целью сохранения особых характеристик материалов на основе минеральных волокон в большинстве случаев следует отказаться от эффективных растительных либо полимерных связующих и перейти на связующие неорганического характера. Обоснованность подбора неорганических связующих подтверждается аналогичным характером природы волокон и связующих. В подобных случаях можно отмечать более эффективное взаимодействие между волокнами и связующими одинаковой природы. 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.

Определенные теоретические соображения позволяют предположить, что полигидроксиаquoацидокомплексы алюминия, образующиеся при

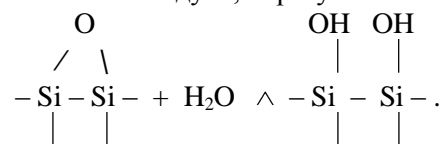
гидролизе его различных соединений и активном регулировании pH среды, могут быть эффективной упрочняющей добавкой не только для бумаги из растительных, но и минеральных волокон [8].

Взаимодействие гидроксидов алюминия с целлюлозными волокнами осуществляется благодаря вовлечению гидроксильных групп волокон в координационную сферу поляядерного комплекса алюминия. Поэтому можно предположить, что минеральные волокна, на поверхности которых будет находиться достаточное количество реакционноспособных по отношению к алюминию лигандов, могут вступать в координационное взаимодействие с активными формами гидроксиокомплексов алюминия, т.е. по отношению к таким волокнам гидроксиокомплексы алюминия должны действовать как упрочняющая добавка.

Можно также предположить, что наряду с механизмом, основанным на включении в координационную сферу гидроксиокомплексов алюминия лигандов, присутствующих на поверхности минеральных волокон (ими могут быть не только гидроксильные группы, но и анионы SiO_3^{-2} , а также иные анионы), могут существовать и иные механизмы связеобразования, например силы межмолекулярного взаимодействия.

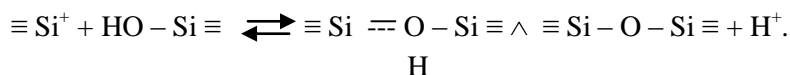
В состав всех видов волокон, используемых в работе, в достаточно значительном количестве входит диоксид кремния SiO_2 .

Способность кремния образовывать связи $\left[-\text{Si}-\text{Si}- \right]$ хорошо известна, кремнийорганические соединения различного состава широко используются. Предполагается, что при получении стеклянных волокон в результате окислительного воздействия при высоких температурах на их поверхности возрастает количество атомов кремния, которые в момент образования волокна связаны между собой силоксановыми связями, а затем мгновенно реагируют с влагой воздуха, образуя силаноловые группы:

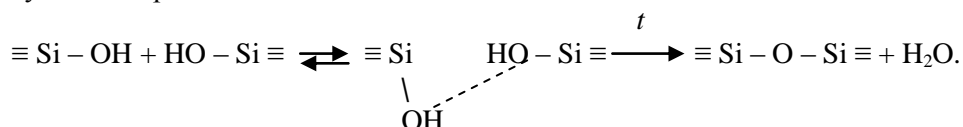


Силаноловые группы потенциально могут образовывать водородные связи при достаточном их количестве и наличии требуемых условий для организации контакта. Следствием этой способности является сорбция на поверхности волокон воды, количество которой зависит от влажности воздуха [9].

В работе [7] предлагается иной механизм образования сшивок между минеральными волокнами из $[\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv]$ -связей. Наличие таких связей зависит от pH среды, поскольку они проявляются вблизи изоэлектрической точки. В этих условиях минеральные волокна могут приобретать положительные центры $\equiv \text{Si}^+$ и поляризованные группы $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ с избытком электронной плотности у кислорода. Это должно приводить к электростатическому притяжению волокон друг к другу с образованием сшивок между ними по схеме:



При повышенной гидратации поверхности минеральных волокон механизм образования силоксановых сшивок может протекать через стадию возникновения водородных связей с последующим отщеплением воды при сушке материала по схеме:



Очевидно, что и эти механизмы связеобразования возможны только в условиях контакта волокон и наличия в зоне контакта гидроксидов и нуждаются в серьезной экспериментальной проверке.

Влияние вида добавки (в количестве 15 % (считая на Al_2O_3) от массы волокон) на прочность образцов, полученных при pH 8,5 ... 9,5 из различных минеральных волокон, отражено в табл. 2.

При анализе данных табл. 2 установлено, что прочность получаемого материала зависит не только от природы используемого в качестве упрочняющей добавки соединения алюминия, но и природы самого волокна. Например, при всех видах упрочняющей добавки наибольший предел прочности имели образцы из бакорового волокна, а наименьший – из стеклянных волокон диаметром 0,70 мкм. При одинаковых условиях опыта уменьшение диаметра используемых стеклянных волокон (с 0,70 до 0,25 мкм) приводит к существенному (в 2,1–3,5 раза) росту предела прочности материала. Хотя с уменьшением диаметра стеклянные волокна становятся менее прочными [1], удельная поверхность волокон при этом существенно возрастает.

Следует отметить, что более высокая прочность материала при меньшей прочности волокон – свидетельство превалирующей роли межволоконных связей в материалах с малой прочностью. Увеличение удельной поверхности должно увеличивать концентрацию в волокнистой массе лигандов, расположенных на поверхности волокна и способных к координационному взаимодействию с полиядерными комплексами алюминия, что и обуславливает дополнительное упрочнение материалов.

Таблица 2

Влияние соединений алюминия на предел прочности образцов из минеральных волокон

Волокно	Предел прочности, кПа, при добавках в массу		
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaAlO_2	AlCl_3
Каолиновое	840	630	360
Бакоровое	1240	2310	1420
Стеклоанное			
диаметром, мкм:			
0,25	580	680	640
0,70	180	260	380
Базальтовое	670	720	–

Образцы из каолиновых и базальтовых волокон по прочности превосходят материалы из стеклянных волокон диаметром 0,70 мкм, но уступают материалам на основе бакоровых волокон. При этом с сульфатом алюминия более прочным получается материал из каолиновых волокон, а в экспериментах с алюминатом натрия – из базальтовых. Степень эффективности упрочняющей добавки ощутимо зависит от природы волокна. Так, сульфат алюминия в опытах с каолиновым волокном дает лучший результат, во всех остальных – худший. В образцах из базальтового волокна замена сульфата алюминия на алюминат натрия в 2,5 раза повышает прочность материала, а в образцах из каолинового волокна – снижает.

Таким образом, предварительные опыты подтвердили предположение о возможности использования гидроксокомплексов алюминия для упрочнения бумагоподобных материалов на основе минеральных волокон и позволили сформулировать некоторые выводы о закономерностях связеобразования. Однако для углубленного представления о механизме связеобразования в изучаемых системах необходима дополнительная информация с привлечением специальных методов исследований, в частности инфракрасной спектроскопии.

Для исследования методом ИК-спектроскопии были подготовлены образцы из каолиновых, базальтовых и двух видов стеклянных волокон в исходном состоянии и с введением связующих на основе сульфата алюминия при рН 7,2 ... 7,6 с расходом 20, 40, 60 и 80 % по Al_2O_3 . Измерение спектров пропускания производили с помощью ИК-спектрометра Specord в диапазоне частот 4000 ... 400 cm^{-1} , т. е. 2,1 ... 25,0 мкм с разрешением 2 cm^{-1} .

Проведенные методом ИК-спектроскопии исследования позволили сформулировать следующие достаточно важные для процесса связеобразования минеральных волокон заключения.

При соблюдении определенных условий одним из видов связи может быть водородная, при этом волокна без связующего водородной связи не образуют. Даже если гидроксильные группы присутствуют на поверхности волокна, их явно недостаточно, чтобы в местах контактов ожидать сближения на требуемом уровне для образования водородных связей.

При введении достаточного количества связующего в виде гидроксокомплексов алюминия образуется водородная связь, зафиксированная на ИК-спектрах. Ранее на основании анализа формирования прочности в материалах на основе минеральных волокон предполагалось, что лиганды, присутствующие на поверхности минеральных волокон, входят в координационную сферу гидроксокомплексов алюминия. Поскольку водородная связь является частным случаем координационной связи, логично заключить, что вхождение в координационную сферу гидроксокомплексов алюминия осуществляется путем образования водородной связи, причем гидроксокомплексы предоставляют либо кислород для связи с гидроксилами минеральных волокон, либо гидроксилы для связи с кислородом, всегда присутствующим на поверхности минеральных волокон (SiO_2 и др. окислы).

Определенный и довольно существенный вклад в образование водородных связей вносит природа минерального волокна. Так, в материалах из каолиновых и базальтовых волокон только повышенные расходы связующего (80 % по Al_2O_3) создают необходимые условия для образования водородных связей, в материалах из стекловолокна диаметром 0,70 мкм водородные связи не образуются при всех исследованных расходах связующего, из стекловолокна диаметром 0,20 мкм водородные связи зафиксированы при всех расходах связующего. Вероятнее всего, влияние природы минерального волокна проявляется в различном количестве на поверхности волокон активных центров, потенциально способных к образованию водородной связи или способных быть лигандами, входящими в координационную сферу гидроксокомплекса алюминия.

В заключение необходимо отметить, что в бумагоподобных композитах на основе минеральных волокон в присутствии связующих, как и в бумажных материалах на основе растительных волокон, существуют по крайней мере три вида связей:

связи, обусловленные силами трения и зависящие главным образом от характера поверхности волокон и плотности структуры;

связи межмолекулярного взаимодействия или силы Ван-дер-Ваальса;

водородная связь как частный случай координационной связи.

Существенная разница в связях между минеральными и растительными волокнами заключается в том, что в бумаге и картоне из растительных волокон силы трения и Ван-дер-Ваальса вносят незначительный вклад в прочность по сравнению с водородными связями. Как справедливо отмечает С.Н. Иванов [3], что чем меньше прочность бумаги (например из неразмолотых и слаборазмолотых волокон), тем большая часть общей прочности возникает за счет сил трения и Ван-дер-Ваальса. Очевидно, что в случае материалов из минеральных волокон роль сил трения и сил Ван-дер-Ваальса может быть еще выше и даже превысить таковую для водородной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Асланова М.С.* Стекланные волокна / М.С. Асланова. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
2. *Дубовый В.К.* Стекланные волокна. Свойства и применение / В.К. Дубовый. – СПб.: Нестор, 2003. – 130 с.
3. *Иванов С.Н.* Технология бумаги / С.Н. Иванов. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 695 с.
4. *Канарский А.В.* Фильтровальные виды бумаги и картона / А.В. Канарский. – М.: Экология, 1991. – 272 с.
5. *Сиркар А.* Знакомство со стекловолокном, технологией его производства и технологией процесса создания нетканых материалов / А. Сиркар // *Tappi*. – 1993. – Vol. 76, N 4. – С. 167–175.
6. *Смолин А.С.* Межволоконные связи и макроструктура бумаги и картона: дисс. ... д-ра техн. наук / А.С. Смолин. – СПб., 1999. – 75 с.

7. *Хабаров В.Н.* Механизм образования силоксановых шивок и прочность кремнеземной стеклобумаги / В.Н. Хабаров, П.М. Валов, В.К. Тимофеева // Проблемы развития композиционных видов бумаги, картона и изделий из них. – К.: УкрНИТИ, 1990. – С. 104–106.

8. *Чижов Г.И.* Новые направления в использовании соединений алюминия при производстве бумаги / Г.И. Чижов // Целлюлоза, бумага, картон: обзор. информ. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. – 48 с.

9. *Libal J.* Mechanismas vzniker listu ze chlenencjch microvlaken / J. Libal // Papira cellulose. – 1985. – N 3–5. – S. 8–12.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

С.-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров

Поступила 19.04.05

V.K. Dubovy, G.I. Chizhov

Bonding Force in Paper Made of Plant and Mineral Fibers

The questions of bond formation and strength of paper made of plant and mineral fibers produced by wet formation method are considered.
