

УДК 532.135:676.2:547.458.81

Г.И. Мальцев¹, Б.К. Радионов¹, С.В. Вершинин²

¹ Уральский государственный технический университет

² Институт машиноведения УрО РАН

Мальцев Геннадий Иванович родился в 1948 г., окончил в 1972 г. Уральский политехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры металлургии тяжелых цветных металлов Уральского государственного технического университета. Имеет более 40 печатных трудов в области технологии целлюлозно-бумажного производства. E-mail: mgi@elem.ru



Радионов Борис Константинович родился в 1950 г., окончил в 1973 г. Уральский политехнический институт, старший научный сотрудник кафедры металлургии тяжелых цветных металлов Уральского государственного технического университета. Имеет более 10 печатных трудов в области технологии целлюлозно-бумажного производства. Тел.: (343) 242-02-04



Вершинин Сергей Васильевич родился в 1950 г., окончил в 1973 г. Уральский государственный университет, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института машиноведения УрО РАН. Имеет более 10 печатных трудов в области технологии целлюлозно-бумажного производства. Тел.: (343) 240-41-59



ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Установлено, что реологические характеристики волокнистых суспензий можно использовать для оптимизации и оценки эффективности процесса проклейки волокнистой массы при изготовлении кровных материалов на основе органических и минеральных волокон.

Ключевые слова: кривые течения, напряжение сдвига, деформация, вязкость, неньютоновская жидкость, структура, релаксация, тиксотропия.

При изготовлении конструкционных видов асбестового картона физико-механические свойства бумагоподобных материалов в значительной мере зависят от степени упорядоченности их структуры, достигаемой при оптимальном режиме проклейки минеральных волокон органическими связующими - синтетическими латексами [2-4]. Возможность прогнозирования свойств бумагоподобных материалов на основе анализа реологических характеристик исходных волокнистых суспензий определяет актуальность проведенных исследований.

Целью работы являлось изучение процессов структурообразования в водных суспензиях минеральных волокон хризотил-асбеста при изготовлении бумагоподобных материалов.

Объектами исследования являлись водные суспензии волокнистых композиций (1-6%) с температурой 20-60°C, содержащие на 100 г (мас. ч.) хризотил-асбеста сортов М-4-20, П-5-65 со степенью помола 30-78°ШР, связующее - синтетический латекс ПНК-33/2 (0-40 мас. ч.), стабилизатор - лигносульфонаты (ЛС) (0-5 мас. ч.), коагулянт - сульфат алюминия (СА) (0-7 мас. ч.). Исследования волокнистых суспензий проводили двумя методами: постоянства скорости деформации ($\dot{\gamma} = \text{const}$) и постоянства крутящего момента ($M = \text{const}$), в ротационном вискозиметре со сменными коаксиальными цилиндрами диаметром, мм: 80 и 107 -

© Мальцев Г.И., Радионов Б.К., Вершинин С.В., 2012

внутренние вращающиеся ($\omega = 1,74-1526 \text{ с}^{-1}$); 125, 139 и 162 – внешние неподвижные. Величину энергии активации (ΔU , Дж/моль) процессов перегруппировки фрагментов структуры асбестовых суспензий оценивали по формуле [1]:

$$\ln(p/k) = \Delta U/RT,$$

где p – время релаксации, с;
 k – константа, $k = 10^{-13}$ с.

Для изучения структурно-механических свойств волокнистых суспензий строили кривые кинетики деформации (кривые течения) по установившимся значениям напряжения сдвига в координатах «напряжение сдвига (τ , Па) – скорость сдвига ($\dot{\gamma}$, с^{-1})» (рис. 1).

По этим кривым находили независимые друг от друга деформационные характеристики асбестовых суспензий – пределы текучести: статический (τ_c); динамический (τ_d); по Бингаму (τ_B); максимальный (τ_{\max}), и вязкости (η , Па с): ньютоновская наибольшая ($\eta_o = (\tau_d - \tau_c)/\Delta\dot{\gamma}$); эффективная или пластическая ($\eta_{\text{эф}} = (\tau_{\max} - \tau_B)/\Delta\dot{\gamma}$); ньютоновская наименьшая ($\eta_{\min} = (\tau_{\max} - \tau_{\max})/\Delta\dot{\gamma}$), индекс течения (n) (таблица).

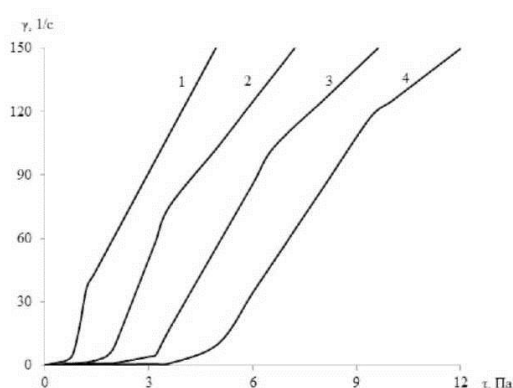


Рис. 1. Кривые течения асбестовой суспензии. Содержание асбеста М-4-20, %: 1 (1); 2 (2); 4 (3); 6 (4)

Деформационные характеристики асбестовых суспензий

Параметры волокнистой суспензии	Предел текучести, Па				Вязкость, Па с			n	
	τ_c	τ_d	τ_B	τ_{\max}	η_o	$\eta_{\text{эф}}$	η_{\min}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Композиция, мас. ч.: 100-М-4-20 (30°ШР); 0-латекс; 0-ЛС; 0-СА, $t=10$ с, $\omega=15 \text{ с}^{-1}$, $t=20^\circ\text{C}$									
Массовая концентрация (m , %) в суспензии	1	0	0,6	0,8	1,2	0,28	0,011	0,033	0,885
	2		1,2	1,8	3,6	0,90	0,024	0,048	0,784
	4		2,0	3,0	6,6	2,00	0,035	0,064	0,708
	6		3,2	4,6	9,4	5,33	0,041	0,080	0,650
Степень помола асбеста ($m = 1\%$), °ШР	30	0	0,6	0,8	1,2	0,28	0,011	0,033	0,885
	40		0,8	1,1	1,6	0,30	0,012	0,035	0,856
	58		1,1	1,5	2,2	0,31	0,013	0,037	0,826
	78		1,7	2,2	3,3	0,35	0,014	0,041	0,786
Массовая концентрация (m , %) в суспензии ($\omega = 80 \text{ с}^{-1}$)	1	0	4,6	6,2	9,2	0,36	0,014	0,042	0,684
	2		9,2	13,9	27,7	1,15	0,031	0,062	0,563
	4		15,4	23,1	50,8	2,57	0,045	0,082	0,494
	6		24,6	35,4	72,4	6,84	0,053	0,103	0,450
Продолжительность деформации (t , с) суспензии ($m = 6\%$)	2	0	5,8	8,4	17,1	9,70	0,080	0,150	0,771
	4		4,6	6,6	13,4	7,60	0,060	0,110	0,722
	7		4,0	5,8	11,8	6,70	0,050	0,100	0,695
	10		3,2	4,6	9,4	5,33	0,041	0,080	0,650
Продолжительность деформации (t , с) суспензии ($m = 6\%$; $t = 60^\circ\text{C}$)	7	0	5,8	8,4	17,1	9,70	0,080	0,150	0,771
	14		4,6	6,6	13,4	7,60	0,060	0,110	0,722
	25		4,0	5,8	11,8	6,70	0,050	0,100	0,695
	36		3,2	4,6	9,4	5,33	0,041	0,080	0,650

Окончание таблицы

Композиция ($m=1\%$), мас. ч.: 100-М-4-20 (30°ШР); $\ell=10$ с, $\omega=15$ с ⁻¹ , $t=20^\circ\text{C}$									
Содержание латекса в композиции, мас. ч.: 5-ЛС; 4-СА	10	2,1	3,6	4,4	4,8	0,30	0,008	0,096	0,741
	20	2,8	4,4	5,8	6,4	0,32	0,011	0,119	0,702
	30	2,2	3,6	5,2	6,0	0,28	0,009	0,112	0,708
	40	1,9	2,9	5,0	5,8	0,20	0,007	0,109	0,721
Содержание лигносульфонатов в композиции, мас. ч.: 40-латекс; 4-СА	1	3,2	6,8	8,0	8,9	0,72	0,015	0,146	0,647
	2	3,4	7,1	8,2	9,2	0,74	0,016	0,148	0,640
	3	3,6	7,4	8,4	9,5	0,76	0,017	0,151	0,634
	4	3,8	7,7	8,6	9,8	0,78	0,019	0,153	0,625
Содержание сульфата алюминия в композиции, мас. ч.: 40-латекс; 5-ЛС	0	1,1	3,1	7,5	7,7	0,40	0,004	0,140	0,718
	1	3,2	6,6	8,1	8,8	0,68	0,012	0,147	0,660
	2	3,5	7,1	8,3	9,1	0,72	0,013	0,149	0,653
	3	3,7	7,5	8,5	9,4	0,76	0,015	0,152	0,642

Полученные реологические характеристики позволяют отнести исходную суспензию без проклеивающих веществ к псевдопластичным или структурно-вязким жидкообразным системам, которые не имеют статического предельного напряжения сдвига ($\tau_c = 0$) и текут при приложении сколь угодно малого внешнего воздействия. Величина реологических характеристик псевдопластичных систем зависит от скорости сдвига и его продолжительности.

С возрастанием содержания асбеста (m) с 1 до 6%, степени его помола с 30 до 78°ШР и скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при увеличении скорости вращения (ω) внутреннего цилиндра вискозиметра с 15 до 80 с⁻¹ процессы, соответственно, структурирования и разрушения образовавшихся структур в суспензиях, усиливаются – показатели пределов текучести (τ_c) и вязкости (η) возрастают, а индексы течения (n) снижаются (см. рис. 1, табл.).

Выявленное снижение напряжений сдвига и эффективной вязкости во время механического воздействия при постоянных скоростях вращения внутреннего цилиндра вискозиметра ($\omega, \dot{\gamma} = \text{const}$) обусловлено тиксотропными свойствами асбестовых суспензий, когда происходит непрерывная перестройка положений, занимаемых отдельными структурными единицами суспензий в направлении вектора скорости. Структурные элементы системы располагаются таким образом, чтобы создавать минимальное сопротивление вращению внутреннего цилиндра вискозиметра.

Подтверждением тиксотропных свойств асбестовых суспензий служит выявленное изменение скорости снижения напряжений сдвига от температуры: с увеличением температуры скорость тиксотропного восстановления структуры снижается, так как большая часть структурных элементов системы обладает низкой энергией активации и способна к преодолению энергетического барьера притяжения, величина которого $\Delta U = 79\text{--}93,3$ кДж/моль при значениях времени релаксации $p = 12\text{--}43,5$ с в интервале температур 293–333 К (см. табл.).

При добавлении к исходной асбестовой суспензии (100 мас. ч.) латекса (10–40 мас. ч.) в присутствии лигносульфоната (1–5 мас. ч.) и сульфата алюминия (1–4 мас. ч.) прочность образующихся нелинейных пластичных коагуляционных структур значительно возрастает. Характер течения коагуляционных структур соответствует исходной асбестовой суспензии, за исключением того, что на кривых течения появляется статическое напряжение сдвига (τ_c). Прочность волокнистой структуры асбестовой суспензии, исходя из реологических характеристик, возрастает при повышении содержания связующего – латекса ПНК-33/2, стабилизатора – лигносульфонатов и коагулянта – сульфата алюминия, соответственно, до 20, 5 и 4 мас. ч. (см. табл.).

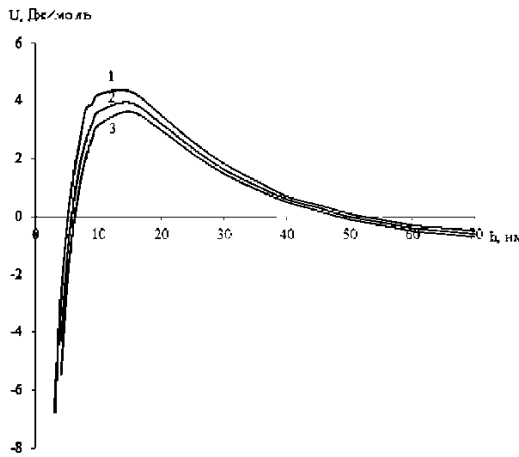


Рис. 2. Зависимость суммарной величины энергии взаимодействия частиц латекса ПНК-33/2 и волокон асбеста М-4-20 от расстояния между ними $A \cdot 10^{-20}$, Дж: 0,05 (1); 0,1 (2); 0,14 (3), $r_{\text{лат}} = 300$ нм; $\phi_{\text{лат}} = 50$ мВ, $\phi_{\text{вол}} = 10$ мВ

Нелинейные пластичные структуры возникают за счет ван-дер-Ваальсовых сил притяжения при гетероадагляции латексных глобул на асбестовых волокнах на расстояниях ($h > 50$ нм), соответствующих вторичному минимуму ($U_{\text{min}} < 0$) на потенциальных кривых взаимодействия $U = f(h)$ (рис. 2). В местах контакта элементов дисперсной фазы имеются прослойки дисперсионной среды, обеспечивающие относительно небольшую прочность и характерные пластические свойства образующихся структур. Анизометрия латексных частиц и асбестовых волокон также способствует коагуляционно-тиксотропному структурообразованию за счет большой кривизны поверхности и меньшей плотности

двойных электрических и сольватных слоев на концах вытянутых элементов дисперсной фазы.

Для коллоидных систем характерно образование структур смешанного типа: вначале устанавливаются коагуляционные контакты с последующим упрочнением связей между частицами, вплоть до образования химических связей, и переходом к конденсационно-кристаллизационным структурам, в которых частицы не могут двигаться относительно друг друга, разрушение происходит без обратимого восстановления. Такие структуры обладают высокой прочностью и проявляют упругие свойства, пластические свойства выражены слабее и обусловлены, главным образом, природой вещества взаимодействующих элементов дисперсной фазы. Переход от одних структур к другим происходит за счет увеличения концентрации (m) в суспензии, например, в процессах обезвоживания и высушивания волокнистой суспензии при изготовлении асбестового картона различного технического назначения.

Физико-механические свойства полученных отливок асбокартона с латексом ПНК-33/2 (рис. 3) подтверждают данные реологических исследований проклеенной волокнистой су-

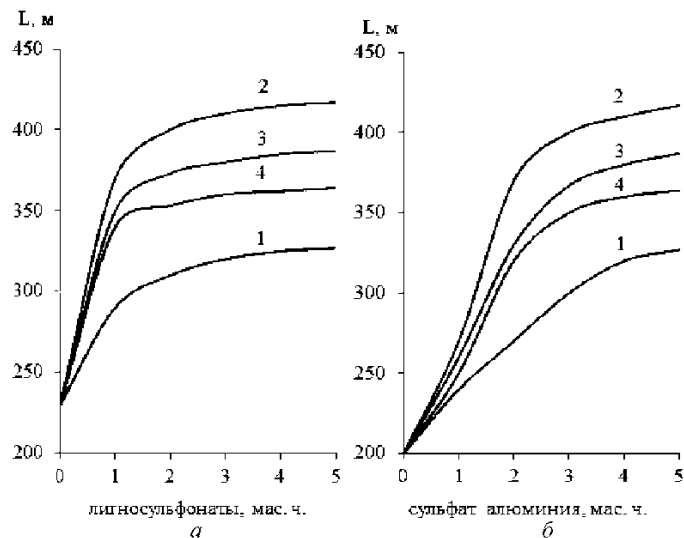


Рис. 3. Влияние содержания лигносульфонатов (а) и сульфата алюминия (б) на разрывную длину образцов асбокартона с латексом ПНК-33/2, мас. ч.: 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4)

спензии (см. табл.) - оптимальный состав исходной композиции, мас. ч.: 20-25 -латекс; 4-5 - лигносульфонаты; 4 - сульфат алюминия. При увеличении содержания связующего до 30-40 мас. ч., очевидно, ухудшается процесс гетероадагуляции - осаждение и адгезия латекса на волокне, вследствие преобладания гомокоагуляции латексных глобул между собой.

Таким образом, предварительное исследование реологических характеристик минеральных волокнистых суспензий позволяет прогнозировать, а при необходимости корректировать изменением состава исходной композиции физико-механические свойства изготавливаемого асбестового картона различного технического назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабурин С.В., Киприанов А.И.* Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 192 с.

2. *Мальцев Г.И., Агеев А.Я., Зеленина Н.А.* Использование синтетических латексов для проклейки минеральных волокон // Химия и технология бумаги: межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1986. С. 27-31.

3. *Мальцев Г.И., Агеев А.Я., Гонсовская Т.Б.* Применение бутадиен-стирольных латексов для проклейки асбестового волокна // Химия и технология бумаги: межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1987. С. 31-38.

4. *Мальцев Г.И., Агеев А.Я.* Гетероадагуляция латексов на минеральных волокнах // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 1988. Т. 31, вып. 6. С. 134-136.

Поступила
05.02.10

G.I. Maltsev¹, B.K. Radionov¹, S.V. Vershinin²

¹ Ural State Forestry University

² Ural Division of RAS, Engineering Science Institute

Analysis of rheological properties of asbestos suspension

It has been ascertained that rheological characteristics of fibrous suspensions can be used for effectiveness evaluation and optimization of pulp sizing process during manufacture of organic and mineral fiber based coatings.

Key words: curved flows, transverse strain, deformation, viscosity, non-Newtonian fluid, configuration, relaxation, thixotropy.