

На правах рукописи

Цыбук Иван Олегович

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БУМАГИ ИЗ
ОГНЕ-, ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ И
ПАРААРАМИДНЫХ ВОЛОКОН**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2021

Работа выполнена на кафедре «Наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Диссертация посвящается памяти профессора, доктора технических наук **Буринского Станислава Васильевича**

Научный руководитель:

Лысенко Александр Александрович
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»,

Официальные оппоненты:

Пророкова Наталия Петровна
доктор технических наук, профессор, ФГБУН институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, главный научный сотрудник лаборатории Химия и технологии модифицированных волокнистых материалов,

Арзамасцев Сергей Владимирович
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», заместитель директора ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. по научной работе, профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность» института УРБАС СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится 22 июня 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна" по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, 437 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <http://sutd.ru/>.

Автореферат разослан: « » 2021 г.
Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.236.01
кандидат технических наук, доцент

Вагнер Виктория Игоревна

Актуальность темы. Разработка технологий получения конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и волокнистых прекурсоров для них является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Это связано, с повышением обороноспособности страны, поиском импортозамещающих технологий и материалов, снижением себестоимости и стоимости продукции.

По мнению таких ведущих специалистов, в области ПКМ, как Аким Э. Л., Михайлин Ю. А., Иванов С. Н., Фляте Д.М., Гутман Б. Б., Перепелкин К.Е., Начинкин О.И., Левит М. Р., Сазанов Ю.Н. и других, наиболее перспективными для изготовления бумаги специального назначения, а затем и композитов на её основе, в частности, ячеистых и слоистых, являются синтетические волокна типа СВМ, Фенилон, Кевлар, Технора. Вместе с тем приходится констатировать, что на территории РФ термостойкие синтетические волокна выпускаются только ОАО «Каменскволокно» (г. Каменск-Шахтинский, Ростовская обл.) и НПП «Термотекс» (г. Мытищи, Московская обл.), объёмы их выпуска не велики (Айзенштейн Э. М.), и они дороги. В этой связи поиск альтернативных огне-, термо- и хемостойких волокон-прекурсоров для производства бумаги на их основе, а также технологий их переработки **является задачей актуальной**. Перспективным видится использование для производства бумаги специального назначения полиоксадиазольных волокон, которые выпускаются в Республике Беларусь и которые значительно дешевле арамидных волокон, выпускаемых в РФ.

Вместе с тем перспективность использования полиоксадиазольных волокон и/или их модифицированных форм в качестве сырья для бумаги требует проработки и как теоретического, так и экспериментального обоснования, что так же **актуально**.

Объекты исследования:

- полиоксадиазольные промышленно выпускаемые на ОАО «СветлогорскХимволокно» (Республика Беларусь) волокна торговой марки «Арселон-С» (далее ПОД-С);
- полиоксадиазольные волокна, модифицированные фталоцианиновыми антипирирующими добавками (далее ПОД-М), выпускаемые в экспериментальных масштабах на ОАО «СветлогорскХимволокно»;
- параарамидные волокна СВМ, выпускаемые в промышленном масштабе в России на предприятии ОАО «Каменскволокно»;
- бумага, полученная на основе вышеназванных волокон-прекурсоров.

Методы исследования: в работе использовались современные методы исследования прочностных, электрофизических, термических характеристик бумаги и волокон, с применением таких приборов как горизонтальная разрывная машина RTA 11.207, установка Instron 1122, сканирующий электронный микроскоп JSM 6390 JEOL.

Цель исследований заключалась в разработке основных (базовых) аспектов технологии огне-, термостойкой бумаги из полиоксадиазольных волокон ПОД-С, ПОД-М и параарамидного волокна СВМ.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- исследовать свойства исходных волокон ПОД-С, ПОД-М и СВМ для выявления возможности их скрепления в бумажном холсте методом диффузионного склеивания (МДС), то есть за счёт образования обобщённых гель слоёв между филаментами;
- найти эффективные растворители, в которых волокна-прекурсоры набухают с образованием гелей или гель-оболочек, за счёт чего может быть осуществлено диффузионное склеивание филаментов;
- выявить экспериментально основные функциональные зависимости между свойствами волокон-прекурсоров, условиями получения бумаги и её техническими характеристиками;
- теоретически обосновать и практически апробировать принципиальную (базовую) схему получения бумаги методом диффузионного склеивания;
- наработать образцы бумаги специального назначения и исследовать её свойства.

Научная новизна работы:

- впервые сформулирована, экспериментально подтверждена идея о том, что филаменты из жесткоцепных, термостойких полимеров, образующие бумажный холст, могут быть скреплены между собой за счёт взаимной диффузии

набухших полимерных макромолекул (их сегментов и/или концевых цепей);

- проведена всесторонняя оценка свойств ПОД-С, ПОД-М и СВМ, позволившая прогнозировать возможность их использования в качестве прекурсоров для получения огне-, термостойкой бумаги с высокими электроизоляционными свойствами;
- выявлены функциональные зависимости между свойствами волокон-прекурсоров, параметрами получения бумаги и её техническими характеристиками. В частности, впервые показано, что воздействие кислот Льюиса на выбранные волокна-прекурсоры приводит лишь к их поверхностному набуханию (появлению гель-оболочки), что позволяет образовывать когезионные связи в местах контакта филаментов за счет диффузионных процессов;
- впервые обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования метода диффузионного склеивания для получения бумаги специального назначения из волокон ПОД-С, ПОД-М и СВМ.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 05.17.06. «Технология и переработка полимеров и композитов» в части пунктов «Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе», «Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров».

Теоретическая значимость исследований состоит в развитии представлений о разнообразии механизмов объединения и скрепления филаментов из термо- и огнестойких полимерных волокон в бумажных холстах, в том числе за счёт взаимодиффузии набухшего в водных растворах апротонных кислот вещества в поверхностных слоях полимерных волокон.

Техническая новизна работы подтверждена 2 патентами на изобретения, представленными в перечне публикаций.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что:

- на основании выявленных зависимостей между свойствами волокон-прекурсоров и параметрами получения термостойкой бумаги с высокими диэлектрическими свойствами разработана базовая технологическая схема получения бумаги методом диффузионного склеивания;
- получена бумага на основе волокон ПОД-С, ПОД-М и СВМ, обладающая высокой прочностью (разрывная нагрузка до 140 Н на полоску шириной 10 мм), устойчивостью к действию открытого огня и высоких температур (кислородные индексы для бумаги на основе СВМ, ПОД-М и ПОД-С составляют 43, 33 и 27% соответственно);
- экспериментально найдены температурные пределы эксплуатации бумаги: по механическим характеристикам бумага из волокон СВМ стабильна до 185 °С, из ПОД-М до 175 °С, из ПОД-С до 150 °С; по электрофизическим характеристикам бумага из волокон СВМ и ПОД-М стабильна до 125 °С и до 100 °С из волокон ПОД-С;
- разработанная бумага обладает высокими электроизоляционными свойствами, удельное объемное электрическое сопротивление находится в пределах $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$ Ом·м. Электрическая прочность (прочность на пробой) не менее 20 кВ/мм;
- разработанная бумага может быть использована в качестве непрерывных (армирующих) элементов в сотовых и многослойных электроизоляционных композитах;
- методики изготовления огне- и термостойкой электроизоляционной бумаги вошли в методические разработки кафедры НВКМ к дисциплине «Полимерные композиционные материалы со специальными свойствами»;
- практическая значимость подтверждена актами испытания бумаги и апробации технологии в производственных условиях.

Достоверность результатов исследований подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современных методов и средств исследований; сопоставимостью и согласованностью с теоретическими

представлениями и практическими достижениями мирового уровня; широкой апробацией на всероссийских и международных конференциях.

Публикации. По материалам диссертационных исследований опубликовано 13 печатных работ, из них 5 – в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, 2 – в изданиях, входящих в базу данных SCOPUS, 2 – патента на изобретение, 3 – в сборниках научных трудов и материалах конференций, 1 методические указания.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 разделов, общих выводов, списка использованных источников информации (120 наименований), 2 приложений. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста без учета приложений, включает 30 рисунков и 35 таблиц без учёта приложений.

Личный вклад автора. На всех этапах выполнения работы автор совместно с научным руководителем принимал личное участие в разработке стратегии исследования, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов, в подготовке материалов публикаций.

СОДЕРЖНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость диссертации.

В первом разделе представлены результаты критического анализа публикаций, патентов и сетевых информационных источников по теме диссертации. Приведены варианты классификаций бумаги, в том числе термо-, огнестойких с высокими диэлектрическими показателями. Рассмотрены варианты технологических и технических решений в процессах производства бумаги, выявлены основные условия и параметры, обычно определяющие свойства бумажного холста.

Подробно рассмотрены технологические схемы производства бумаги из высокопрочных, термо- и огнестойких синтетических волокон различной природы. Показано, что в настоящий момент наиболее распространённой является технология, основанная на скреплении филаментов за счёт фибридов – продуктов неполной полимеризации мономеров той же природы, что образуют сами волокна. При этом волокна получают отдельно, затем смешивают с олигомерами, образующими фибриды (плёнки). Волокнисто-плёночная масса отжимается, и бумажный холст подвергается окончательному горячему формированию на каландрах. Наличие отдельной линии по производству фибридов существенно увеличивает себестоимость продукции.

К недостаткам такой технологии следует также отнести: наличие двух компонентов (волокон и плёнок из олигомеров), что снижает прочность и термостойкость бумаги, препятствует пропитке последних при изготовлении композитов на их основе. Кроме того, для некоторых термостойких волокон, например, полиоксадиазолов не разработана технология получения фибридов. Всё вышесказанное заставляет искать новые технологические решения в производстве термо- и огнестойкой бумаги.

В этом же разделе рассмотрены основные теоретические аспекты скрепления (связывания) волокон (филаментов) между собой при образовании бумажного холста. Силами, которые скрепляют волокнистую массу из короткорезанных филаментов, в первую очередь являются межфиламентные, а точнее межфибрилярные водородные связи. Очевидно, что прочность скрепления зависит не только от наличия фибрилл, но и от их количества и, соответственно от величины их удельной поверхности. Синтетические волокна практически не фибриллируются, а скрепление филаментов в них обеспечивается либо за счёт полимерных и олигомерных связующих, что приводит к таким же недостаткам бумаги, как и в случае скрепления фибридами, либо за счёт термического склеивания, что применимо только для термопластичных полимеров. Однако, термическое склеивание невозможно для неплавких волокон типа СВМ, Кевлар и полиоксадиазольных волокон.

Возникает вопрос, а могут ли быть иные механизмы скрепления филаментов между собой, кроме вышеперечисленных? Например, за счёт взаимной диффузии полимерного вещества из одних набухших филаментов в другие. Этот вопрос требует проработки, аналитического и экспериментального поиска.

На основании анализа технических источников информации сформулированы цель и задачи исследования.

Во втором разделе работы подробно рассматриваются общие свойства волокон-прекурсоров, методики и методы их исследования, а также методы исследования бумаги с целью оценки её структуры и свойств.

В третьем разделе исследованы свойства волокон – прекурсоров с целью изучения возможности их использования для получения огне-термостойкой бумаги методом диффузионного склеивания. Экспериментально показано, что свойства волокон ПОД-М не зависят от природы модифицирующих фталоцианиновых добавок: гексадекахлорфталоцианин меди и гексадекабромфталоцианин меди.

Установлено, что волокна ПОД-С и ПОД-М не фибриллируются, и на их основе не могут быть получены фибриды. Соответственно, на их основе не может быть получена бумага ни по обычной бумагоделательной технологии, ни по фибридной. Показано, что только в растворах $ZnCl_2$ наблюдается набухание или частичное набухание филаментов волокон-прекурсоров, что обеспечивает их дальнейшее диффузионное склеивание с образованием бумажного полотна (холста).

Таким образом, важнейшими свойствами, которыми должны обладать волокна-прекурсоры, являются: способность набухать в растворах кислот Льюиса и скорость набухания; потеря массы волокон при набухании и отмывке от растворителей, усадка при набухании; термо-физические свойства исходных волокон.

Нами проведены исследования по изучению степени набухания волокон ПОД-С, ПОД-М и СВМ в зависимости от концентрации водного раствора хлорида цинка (рисунок 1).

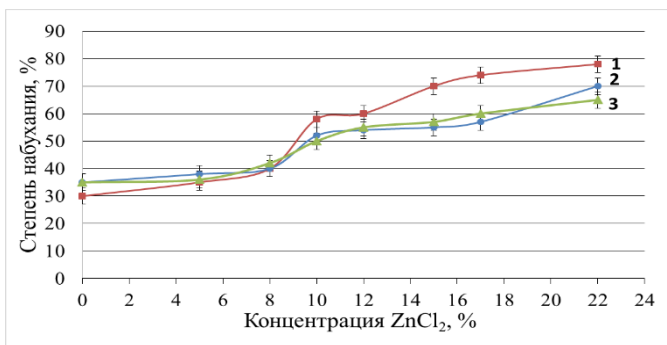


Рисунок 1 – Зависимость степени набухания волокон СВМ (1), ПОД-С (2) и ПОД-М (3) от концентрации водного раствора хлорида цинка ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 60$ мин)

Было установлено, что с повышением концентрации $ZnCl_2$ происходит увеличение степени набухания волокон. Особенно отчётливо наблюдается увеличение степени и скорости набухания при концентрациях растворов в пределах 8,25 – 10,00%. Степень набухания волокна СВМ начиная с концентрации раствора 10 % становится заметно

выше, чем у волокон ПОД-С и ПОД-М и составляет при концентрации $ZnCl_2$ 22 % – 78, 70 и 65 % соответственно. Вместе с тем скорость набухания у всех волокон практически одинакова

(рисунок 2). Отчётливое увеличение величины и скорости набухания может быть объяснено разрушением части межмолекулярных связей и разрыхлением структуры в поверхностных областях волокон.

Характер кривых (рисунок 1) свидетельствует о переходе аморфных областей макромолекул из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Таким образом, кинетическая подвижность сегментов макромолекул повышается и становится возможным взаимопроникновение их из одного волокна в другое.

Данные рисунка 1 вносят ясность в понимание процессов диффузионного склеивания волокон и подтверждают их возможность.

Нами показано, что изменение температуры раствора хлорида цинка в пределах 20 – 80 °С не влияет на величину степени набухания.

Установлено, что волокна ПОД-С, ПОД-М и СВМ лучше набухают в растворах $ZnCl_2$ содержащих добавки хлоридов кальция и лития. При использовании растворов хлорида цинка с добавками хлорида кальция и лития, происходит существенное повышение степени набухания. Для волокон СВМ увеличение степени набухания составляет 20 %, для волокон ПОД-С и ПОД-М – 37 % и 13 % соответственно.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о подвижности макромолекулярных структур у исследуемых волокон. Наиболее плотной или «сшитой» структурой обладают макромолекулы филаментов ПОД-М, что, по-видимому, может быть связано с наличием в их структуре антипиренов. Наиболее подвижны макромолекулы в волокнах ПОД-С. Свойства макромолекулярных структур в СВМ при набухании подобны свойствам в волокнах ПОД-С.

На основе проведённых опытов принят следующий состав пропиточного раствора для получения бумаги МДС: 13 %, 1 % и 1 % хлоридов цинка, кальция и лития соответственно. Именно при таком составе раствора происходит значительное увеличение степени набухания волокон в растворе, и становится возможным их диффузионное склеивание в листы бумаги.

Вышеприведённые выводы хорошо согласуются с данными, представленными на рисунке 2, по которым можно судить не только о величине набухания волокон, но и о скорости абсорбции растворов солей.

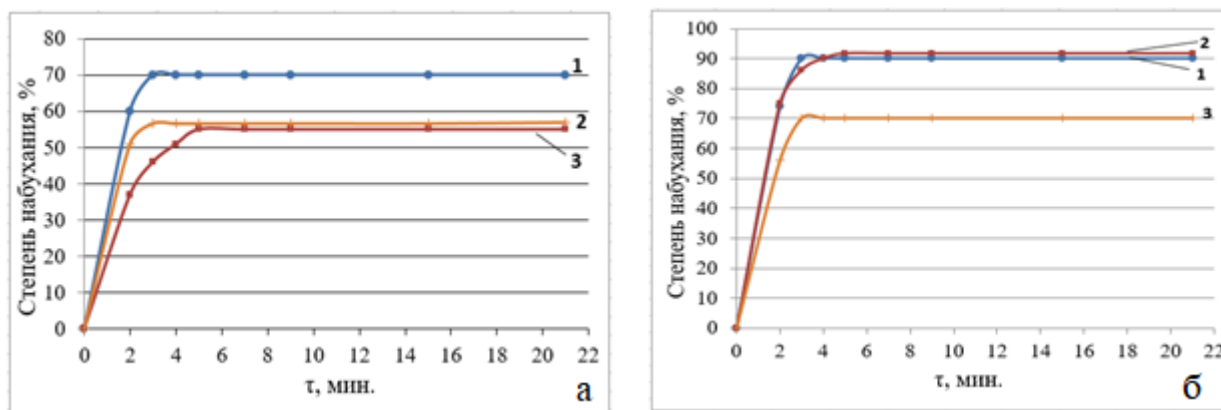


Рисунок 2 – Кинетика набухания волокон СВМ (1), ПОД-С (2) и ПОД-М (3) в растворах хлорида цинка (а) и раствора хлорида цинка с добавками хлоридов кальция и лития (б)

Результаты этих исследований позволяют выбрать оптимальное время контакта волокон с раствором хлорида цинка (рисунок 2 а) и комплексным раствором смеси солей. Концентрация растворённых компонентов: $ZnCl_2$ – 15 % (рисунок 2 а); 13 % ($ZnCl_2$) + 1 % ($CaCl_2$) + 1 % ($LiCl$) (рисунок 2 б). Для волокон ПОД-М и ПОД-С кинетическое равновесие наступает через 3 и 4 минуты соответственно после начала контакта с растворителем, для СВМ через 3 минуты. Таким образом, минимальное время выдержки волокон и соответственно волокнистого настила из термостойких волокон в ходе получения бумаги МДС составляет в общем случае не менее 4 – 5 минут.

Исследования набухания термостойких волокон в растворах $ZnCl_2$ и $ZnCl_2$ с добавками $CaCl_2$ и $LiCl$ позволила сделать следующие выводы: – молекулярная структуры СВМ и ПОД-С при набухании в растворах смесей солей имеют практически одинаковую подвижность (рисунок 2 б); – механизмы набухания (диффузии) в комплексных растворах для волокон СВМ и ПОД-С аналогичны, если не идентичны; – наиболее плотной структурой обладают волокна ПОД-М. Об этом свидетельствуют не только величина набухания, но и скорость набухания; – все выбранные для исследования волокна набухают ограниченно, без потери массы и без усадки.

Высокая термостойкость и низкая усадка являются одним из важнейших свойств, которыми должны обладать волокна прекурсоры при разработке огне-; термостойкой бумаги. Оценивали влияние воздействия температуры на усадку и потерю массы нитей (рисунок 3). Термообработку вели в инертной среде (азот), с выдержкой 1 час при достижении температур 100, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550 и 600 °С.

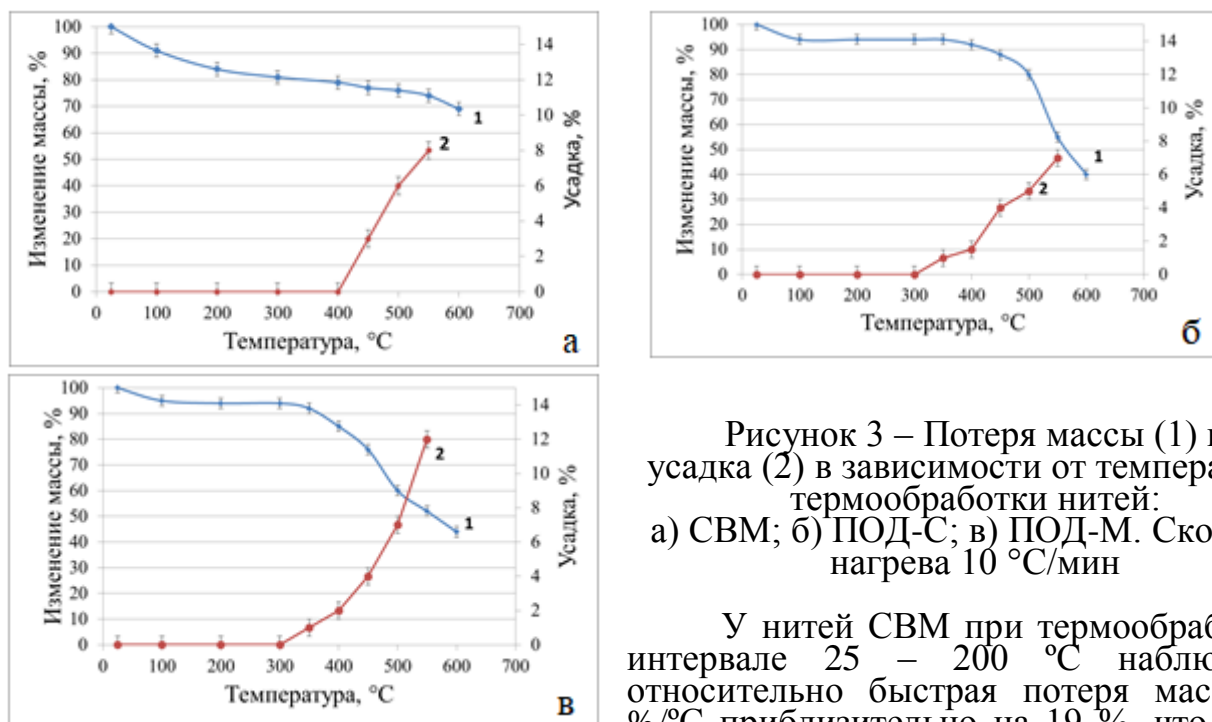


Рисунок 3 – Потеря массы (1) и усадка (2) в зависимости от температуры термообработки нитей: а) СВМ; б) ПОД-С; в) ПОД-М. Скорость нагрева 10 °С/мин

У нитей СВМ при термообработке в интервале 25 – 200 °С наблюдалась относительно быстрая потеря массы 0,1 %/°С приблизительно на 19 %, что может свидетельствовать об удалении влаги и низкомолекулярных соединений (рисунок 3 а). В интервале температур 200 – 550 °С скорость потери массы невелика – 0,02 %/°С. При этом усадка нитей начиналась лишь при температуре выше 400 °С. Так как при этом вплоть до 550 °С потеря массы всего 6 %, то следует считать, что усадка обусловлена лишь терморелаксацией макромолекул. У нитей ПОД-С наблюдается резкая потеря массы лишь при температуре выше 450 °С (рисунок 3 б). В то время как усадка у этих нитей происходит уже при температуре 300 °С, и это свидетельствует о том, что в интервале 300 – 450 °С происходит физическая усадка за счёт релаксации напряжений термовытянутого волокна, а при температурах выше 450 °С усадка определяется деструкцией полимера. Потеря массы нитей ПОД-М до 350 °С незначительна (рисунок 3 в). Физическая усадка ПОД-С происходит, начиная с 300 °С. Однако, при температурах выше 350 °С, когда наблюдается существенная потеря массы, механизм усадки обусловлен как релаксацией макромолекул, так и потерей массы образцов. То есть механизм усадки следует считать смешанным. Следует также отметить, что потеря массы нитей ПОД-М, также обусловлена разложением в интервале температур 400 – 500 °С антипиренов-галогенсодержащих фталоцианинов. Исходя из вышеприведённых данных, можно констатировать, что термостойкость нитей ПОД-С выше, чем у ПОД-М. Таким образом, по термостойкости исследуемые нити можно выстроить в следующий ряд: СВМ > ПОД-С > ПОД-М.

Так как при производстве бумаги предполагается термообработка настилов из волокон-прекурсоров, то

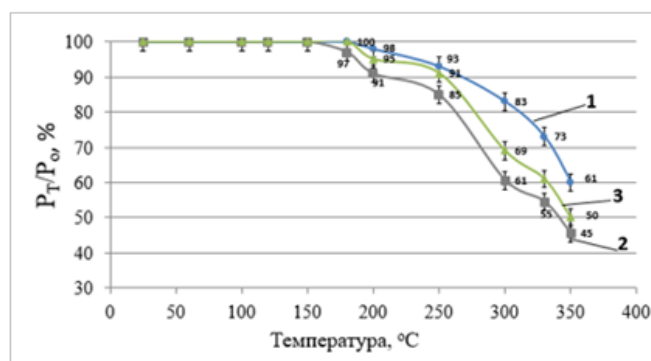


Рисунок 4 – Изменение прочности нитей СВМ (1), ПОД-С (2) и ПОД-М (3) в зависимости от температуры

было изучено изменение их прочностных характеристик в зависимости от температуры (рисунок 4). Показано, что прочность всех типов нитей начинает снижаться после термообработки в интервале температур 150 – 200 °С.

Вместе с тем существуют и некоторые отличия в термомеханических свойствах исследуемых нитей. Термообработка нити СВМ при начальной влажности 7 % и удельной разрывной нагрузке (P_0) 176 сН/текс до 200 °С не вызывает видимой потери прочности. Однако при повышении температуры обработки выше 300 °С потеря прочности нити резко возрастает. Данная зависимость позволяет сделать вывод, что нити СВМ могут эксплуатироваться до 200 °С без потери прочности. Потеря прочности нити ПОД-С при начальной влажности 9 % и $P_0 = 38$ сН/текс возникает при температуре свыше 175 °С, но вплоть до 200 °С остаточная прочность нити не падает ниже 90 %. Для ПОД-М при начальной влажности 9 % и $P_0 = 37$ сН/текс потеря прочностных характеристик наблюдается при температурах выше 150 °С.

На основании аналитико-теоретических исследований и экспериментальных данных первичная схема получения бумаги из волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М в целом может быть представлена следующим образом: – резка волокон прекурсоров; – приготовление суспензии волокна в воде; – отливка волокон на сетку с образованием листов бумаги; – удаление избытка воды и сушка до определённого содержания влаги; – пропитка раствором, вызывающим набухание (раствор наносится распылением через форсунки); – удаление избытка раствора вакуумированием и сушкой; – горячее прессование бумаги на каландрах с образованием настила из склеенных между собой за счёт взаимодиффузии набухших оболочек филаментов; – отмывка от солей; – отжим на каландрах; – сушка.

Для выяснения параметров процессов формирования бумаги и с целью уточнения технологии её получения были проведены исследования прочностных характеристик бумаги в зависимости от длины резки исходных нитей, от степени набухания и от величины давления прессования.

В таблице 1 представлены данные, характеризующие влияние длины резки исходных нитей перед набуханием на прочностные характеристики бумаги.

Таблица 1 – Зависимость прочностных характеристик бумаги из различных прекурсоров от длины резанных волокон

Прочностная характеристика	Длина волокна, мм											
	СВМ				ПОД-С				ПОД-М			
	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8
Сопротивление раздиранию, Н	5,0	13,7	11,0	9,1	3,5	8,5	7,7	6,4	3,0	7,8	7,4	6,0
Сопротивление излому (число двойных перегибов) $\times 10^3$	2,4	10,5	12,0	12,8	1,7	7,4	8,4	8,9	1,7	6,9	7,9	8,4
Сопротивление продавливанию (кгс/см ²)	4,5	8,0	7,6	6,7	2,9	5,0	4,9	4,3	3,0	4,5	4,7	4,0

Показано, что длина резки в пределах 4 – 5 мм позволяет добиться наилучших рассмотренных прочностных показателей бумаги.

Ранее (рисунок 2) установлено, что волокна-прекурсоры лучше набухают в растворах смесей солей $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $LiCl$ и набухание возрастает с увеличением концентрации растворов, что особенно заметно при концентрациях солей более 10 %.

Как показали дополнительные эксперименты (рисунок 5), прочностные характеристики бумаги тем выше, чем выше степень набухания волокон.

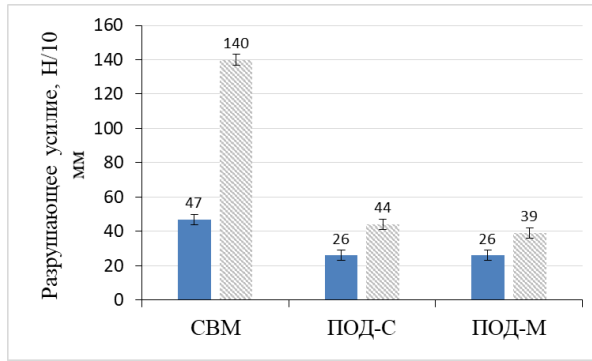


Рисунок 5 – Диаграммы прочности бумаги на основе термостойких волокон при использовании растворов хлорида цинка (■) и раствора хлорида цинка с добавками хлоридов кальция и лития (▨)

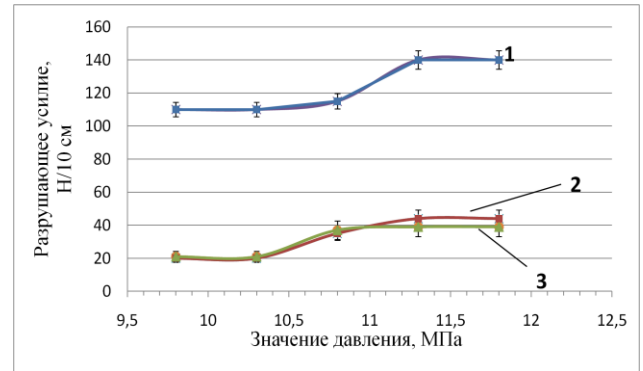


Рисунок 6 – Зависимости разрушающего усилия для бумаги на основе волокон СВМ (1), ПОД-С (2) и ПОД-М (3) от величины давления при их прессовании

В ходе апробации технологии получения бумаги установлено, что давление прессования является одним из важных параметров получения бумаги МДС.

Экспериментально показано, что достаточным давлением является 11,3 МПа. Дальнейшее увеличение давления не целесообразно. Этот вывод вполне обоснованно подтверждается данными рисунка 6. Температура прессования – 150 °С, время прессования – 1 минута.

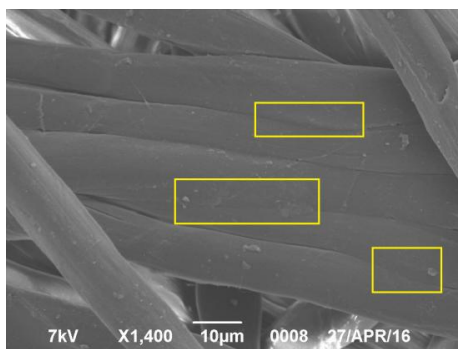
Заключительными технологическими операциями при получении бумаги являются отмывка от солей, каландрирование (прессование) и сушка.

Отмывка бумаги от солей осуществляется проточной водой ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Минимальное количество воды необходимое для отмывки от соли – 7 л/м², что подтверждено величиной зольности в конечном продукте и значением рН промывных вод — 5,1 – 5,9 у бумаги из СВМ, 5,9 – 6,2 у бумаги из ПОД-С и ПОД-М. После обработки водой происходит сушка до определённого влагосодержания (10 %) и повторное каландрирование ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 11,3\text{ МПа}$) для удаления остатков влаги и сохранения структуры бумаги.

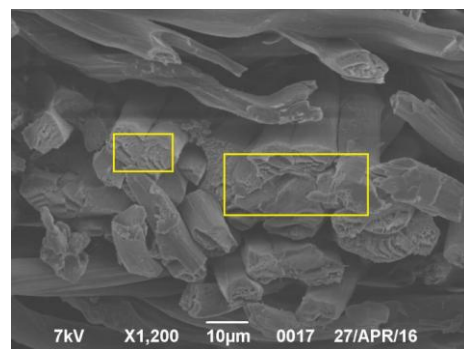
В таблице 2 приведены технологические параметры получения бумаги на основе рассмотренных волокон, вытекающие из результатов исследований.

Дальнейшие исследования были посвящены изучению структуры и эксплуатационных свойств бумаги из огне-термостойких волокон.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена структура бумаги. На рисунках 7 и 8 видно, что филаменты соединены между собой когезионной связью в местах их контакта.



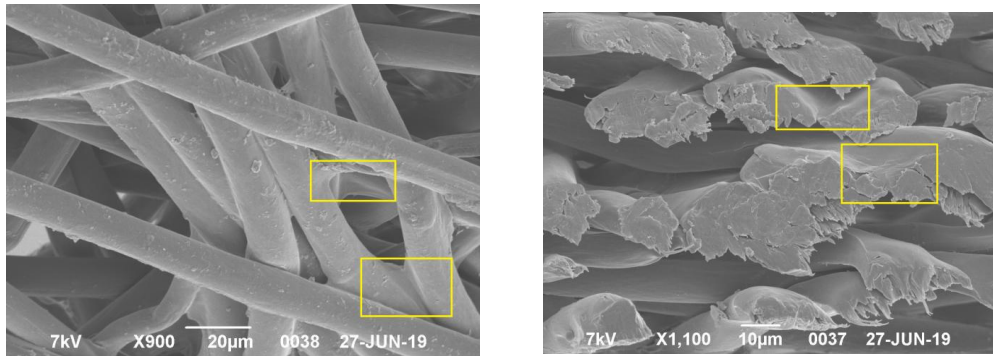
а



б

Рисунок 7 – Снимки бумаги из волокна ПОД-С и ПОД-М: а – когезионная связь между филаментами на виде сверху; б – связь между филаментами на поперечном срезе

Аналогичная картина наблюдается при исследовании структуры бумаги на основе волокна СВМ (рисунок 8).



а

б

Рисунок 8 – Снимки бумаги из волокна СВМ: а – поверхность листа бумаги; б – вид среза листа бумаги

Таблица 2 – Технологические параметры получения бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М

Показатели		Значения		
Тип волокна		СВМ	ПОД-С	ПОД-М
Длина резки волокна, мм		4 – 5		
Содержание волокна в пульпе, %		0,3		
Температура пропитки, °С		20		
Концентрация солей, %	ZnCl ₂	13		
	CaCl ₂	1		
	LiCl	1		
Минимальное необходимое время пропитки, мин.		3	4	3
Остаточное влагосодержание в холсте перед прессованием, %		35	30	30
Давление при прессовании, МПа		11,3 – 11,8		
Температура при прессовании, °С		150		
Количество промывочной воды на квадратный метр листа бумаги, л/м ²		7		
Температура сушки при каландрировании после отмывки, °С		150		
Время сушки, мин.		1		
Остаточная влажность готового продукта после сушки, %		4,5	5,5	5,5
рН промывных вод		5,1 – 5,9	5,9 – 6,2	
Зольность, %		1,0	1,2	

Оценить прочность когезионных связей между филаментами волокон, образующих листы бумаги, можно в частности по изменению разрывной нагрузки в зависимости от влажности бумаги при влажности воздуха (газо-воздушной среды) в интервале 30 – 60 и 70 – 90 % (таблица 3). При нормальной относительной влажности воздуха — 30–60 %, влажность бумаги находится в пределах от 3.0 % до 5.0 %. при влажности — 70–90 % в пределах от 6.0 % до 10.0 %. Потеря прочности рассчитывалась относительно значений разрывной нагрузки абсолютно сухих образцов бумаги (F_0).

Таблица 3 – Зависимость изменения прочности бумаги из термостойких волокон от её влажности

Тип волокна бумаги	F ₀ , Н/10см	Влажность бумаги, %							
		1,0	2,5	4,0	5,0	6,0	7,5	8,5	10,0
		Потеря прочности F, %							
СВМ	140	0,0	0,0	0,0	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
ПОД-С	44	0,0	0,0	0,0	3,5	4,0	4,5	5,0	8,0
ПОД-М	39	0,0	0,0	0,0	3,5	4,0	4,5	5,0	9,0

Снижение прочности ν бумаги из волокон ПОД-С и ПОД-М выше, чем ν бумаги из волокна СВМ. При влажности бумаги в пределах от 1,0 % до 5,0 %, снижение прочности не превышает 1 % для бумаги из волокна СВМ и 3 % для бумаги из волокон ПОД-С и ПОД-М. При влажности бумаги 6,0 % — 10,0 % потеря прочности для бумаги из СВМ, ПОД-С и ПОД-М составляет 4, 8 и 9 % соответственно.

Результаты ещё одной серии экспериментов, характеризующей прочность бумаги представлены в таблице 4. Эти данные отражают влияние температуры термообработки бумаги на их механические свойства. Термообработку вели с выдержкой 1 час при достижении фиксированной температуры 50, 100, 150, 175 и 185 °С. Оценивалось изменение максимального усилия при разрыве (F) полоски бумаги шириной 10 мм и длиной 10 см. Максимальная температура эксперимента – 185 °С установлена в соответствии с высшим классом нагревостойкости электроизоляционных материалов (класс С, свыше 180 °С).

Таблица 4 – Потеря прочности бумаги на основе волокон СВМ; ПОД-С; ПОД-М при различных температурах термообработки

	Тип волокна бумаги	F ₀ , Н/10см	Температура, °С				
			50	100	150	175	185
Потеря прочности бумаги, %	СВМ	140	0	0	0	0	1
	ПОД-С	44	0	0	4	7	11
	ПОД-М	39	0	0	0	8	11

С учётом ранее выявленной зависимости потери прочности нитей ПОД-С и ПОД-М при термообработке, можно сделать вывод о том, что в результате термообработки, потеря прочности в первую очередь происходит за счёт снижения прочности когезионной связи между филаментами, а не из-за разрушения самих филаментов.

Одним из важнейших показателей термо-, огнестойкой бумаги являлся её кислородный индекс (КИ). Оценка КИ бумаги показала, что бумага на основе термостойких и огнестойких волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М может обладать относительно высоким КИ (таблица 5).

Таблица 5 – Значения кислородного индекса бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М

Волокно	Поверхностная плотность, г/м ²	Объёмная плотность, г/см ³	Толщина полоски бумаги, мм	Кислородный индекс, %
СВМ	65	0,29	0,22	38
	75	0,28	0,27	39 – 40
	90	0,30	0,30	42 – 43
ПОД-С	65	0,22	0,29	22 – 23
	75	0,24	0,31	23 – 24
	90	0,26	0,35	26 – 27
ПОД-М	65	0,22	0,30	29 – 30
	75	0,23	0,32	30 – 31
	90	0,26	0,35	32 – 33

С увеличением поверхностной плотности (ПП) бумаги закономерно увеличивается её толщина, объёмная плотность и кислородный индекс. Наличие антипиреновых добавок повышает огнестойкость бумаги на основе ПОД-М на 6 – 8 %. Бумага на основе СВМ обладает высокими значениями КИ в пределах 38 – 43. Исходя из полученных данных, бумагу можно расположить в следующем ряду по степени огнестойкости: СВМ > ПОД-М > ПОД-С.

Электроизоляционные характеристики бумаги связаны с показателем её зольности. Высокое содержание золы в бумаге (> 6,0 %) оказывает негативное влияние на электроизоляционные свойства также, как и на прочностные.

Показано, что зольность бумаги на основе волокна СВМ составляет 1,0 %, 1,2 % у бумаги на основе волокна ПОД-С и ПОД-М. Данные результаты характеризуют полученную на основе термостойких волокон бумагу как малозольную, что позволяет прогнозировать высокие электроизоляционные характеристики разработанной бумаги.

На рисунке 9 изображена зависимость электрической прочности бумаги от температуры окружающей среды. Предельная температура нагрева составляет 250 °С. ПП = 65 г/м². Толщина листов испытываемой бумаги СВМ, ПОД-С и ПОД-М составляла соответственно 0,22 мм; 0,29 мм; 0,3 мм.

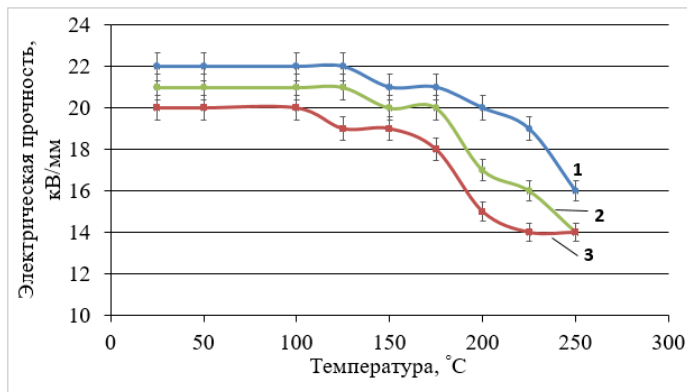


Рисунок 9 – Влияния температуры окружающей среды на электрическую прочность бумаги на основе волокон СВМ (1), ПОД-С (2) и ПОД-М (3)

начиная со 100 °С.

Результаты воздействия температуры и частоты электрического тока на коэффициент рассеивания (тангенс угла диэлектрических потерь – $\operatorname{tg} \delta$) бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Тангенс угла диэлектрических потерь бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М при различных температурах при частотах тока

Тип волокна бумаги		СВМ					ПОД-С					ПОД-М					
Температура, °С		25	50	100	150	175	25	50	100	150	175	25	50	100	150	175	
$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-3}$	Частота, Гц	50	5,0	3,0	4,0	6,5	8,0	5,7	6,8	1,2	7,4	8,0	5,5	4,0	4,5	6,8	9,0
	100	7,0	4,5	4,8	6,7	8,0	6,8	4,8	4,5	4,3	10,0	6,1	5,0	4,6	7,0	10,0	
	500	10,0	7,0	6,2	7,1	7,8	12,0	8,0	6,8	7,5	8,0	10,0	7,5	6,8	7,5	8,0	
	1000	1,2	1,0	6,7	7,0	7,7	14,0	8,8	6,9	7,4	8,0	12,0	9,0	6,9	7,4	8,0	

Полученные зависимости демонстрируют, что увеличение температуры среды приводит к снижению электрической прочности бумаги. Снижение электрической прочности, начиная с определённой температуры, можно объяснить так называемым «тепловым пробоем». До 150 °С у бумаги на основе волокна СВМ, когда электрическая прочность остаётся неизменной при повышении температуры, теплота, выделяемая в бумаге, рассеивается, но, начиная со 120 °С, эффект рассеивания теплоты начинает снижаться. Аналогичные эффекты наблюдаются для бумаги на основе ПОД-М, начиная со 120 °С, и для бумаги на основе ПОД-С,

Поверхностная плотность бумаги равна 65 г/м^2 . Коэффициент рассеивания характеризует электроизолирующие свойства материала. Чем меньше значение коэффициента рассеивания, тем лучше электроизолирующие свойства. Чем больше рассеиваемая в диэлектрике мощность, переходящая в теплоту, тем больше функция $\text{tg } \delta$.

Данные результаты подтверждают снижение электроизоляционных свойств при повышении температуры.

В таблице 7 приведены данные по оценке удельного объёмного и удельного поверхностного электрического сопротивления бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М в зависимости от температуры окружающей среды. Поверхностная плотность бумаги равна 65 г/м^2 .

Таблица 7 – Удельное объёмное электрическое сопротивление и удельное поверхностное электрическое сопротивление бумаги на основе волокон СВМ, ПОД-С и ПОД-М при различных температурах

Параметр	Тип волокна бумаги	Температура, °С					
		25	50	100	125	150	175
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·м	СВМ	$7,00 \cdot 10^{13}$	$6,70 \cdot 10^{13}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,40 \cdot 10^{13}$	$6,54 \cdot 10^{12}$	$7,66 \cdot 10^{11}$
	ПОД-С	$2,10 \cdot 10^{13}$	$1,90 \cdot 10^{13}$	$1,50 \cdot 10^{13}$	$9,50 \cdot 10^{12}$	$5,00 \cdot 10^{12}$	$8,80 \cdot 10^{11}$
	ПОД-М	$3,50 \cdot 10^{13}$	$3,20 \cdot 10^{13}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	$7,90 \cdot 10^{12}$	$9,00 \cdot 10^{11}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	СВМ	$5,10 \cdot 10^{13}$	$6,90 \cdot 10^{13}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,60 \cdot 10^{13}$	$8,00 \cdot 10^{12}$
	ПОД-С	$1,80 \cdot 10^{13}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	$1,60 \cdot 10^{13}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	$8,50 \cdot 10^{12}$	$4,00 \cdot 10^{12}$
	ПОД-М	$3,00 \cdot 10^{13}$	$3,90 \cdot 10^{13}$	$2,20 \cdot 10^{13}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	$8,50 \cdot 10^{12}$	$4,55 \cdot 10^{12}$

С ростом температуры происходит падение удельного сопротивления как поверхностного, так и объёмного, начиная с $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Но стоит отметить, что при температуре $175 \text{ }^\circ\text{C}$ сопротивление как объёмное, так и поверхностное, остаётся ещё высоким, и его значения достигают $1 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для объёмного сопротивления и $1 \cdot 10^{12} \text{ Ом}$ для поверхностного.

Выводы по диссертационной работе

1. Проведена аналитическая и экспериментальная оценка свойств волокон-прекурсоров ПОД-С, ПОД-М, СВМ. Показана возможность их скрепления в бумажных холстах методом диффузионного склеивания, что соответствует поставленной цели – разработке базовых аспектов технологии получения бумаги из вышеуказанных жёсткоцепных термостойких прекурсоров.

2. Найдены эффективные растворители, в которых волокна-прекурсоры набухают с образованием гель-оболочек, за счёт чего может быть осуществлено диффузионное склеивание филаментов. Наиболее эффективными являются 15 % растворы смеси солей ZnCl_2 (13%), CaCl_2 (1%), LiCl (1%).

3. Экспериментально установлены основные функциональные зависимости между свойствами волокон-прекурсоров, условиями получения бумаги и её техническими характеристиками. Показано, что для достижения высокой степени набухания время контакта резаных волокон и намывных слоёв бумаги должно быть в пределах 3 – 4 минут. Большая продолжительность не целесообразна.

4. Предложена и экспериментально обоснована технологическая схема и выявлены параметры получения бумаги методом диффузионного склеивания волокон ПОД-С, ПОД-М и СВМ. При этом длина резки волокна должна составлять 4 – 5 мм, давление прессования 11,3 – 11,8 МПа, температура при прессовании $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Получены опытные образцы бумаги, обладающие высокой прочностью, высокими электроизоляционными характеристиками, устойчивостью к действию

высоких температур и открытого огня, и определены их температурные пределы эксплуатации. Кислородные индексы для бумаги на основе СВМ, ПОД-М и ПОД-С составляют 43, 33 и 27% соответственно; температурные пределы эксплуатации бумаги: по механическим характеристикам бумага из волокон СВМ стабильна до 185 °С, из ПОД-М до 175 °С, из ПОД-С до 150 °С; по электрофизическим характеристикам бумага из волокон СВМ и ПОД-М стабильна до 125 °С и из волокон ПОД-С – до 100 °С; удельное объемное электрическое сопротивление находится в пределах $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{14}$ Ом·м. Электрическая прочность (прочность на пробой) не менее 20 кВ/мм.

6. Апробация технологических режимов получения бумаги МДС проведена на АО «Флотенк» и на ООО «НПК «Композит».

7. Технологическая схема получения бумаги МДС из волокон СВМ, ПОД-С, ПОД-М может быть осуществлена на промышленных бумагоделательных машинах производства фирмы Voith (Германия) или ОАО «Буммаш» (Ижевск, РФ).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих научных журналах из перечня ВАК и Scopus

1. Цыбук И. О. Бумаги технического назначения на основе термостойких волокон / С. В. Буринский, И. О. Цыбук, Е. А. Антонова // Вестник СПбГУПТД. – 2016. – №3. – С. 39–43

2. Цыбук И. О. Бумажные материалы на основе термостойких и огнестойких волокон / И. О. Цыбук, С. В. Буринский, А. А. Лысенко // Химические волокна. – 2016г. – №3. – С. 72-74.

3. Цыбук И. О. Хемостойкость бумаг технического назначения / С. В. Буринский, И. О. Цыбук // Химические волокна. – 2018г. – №3. – С. 56-59.

4. Цыбук И. О. Зольность бумаг на основе термостойких и огнестойких полимерных волокон / И. О. Цыбук, А. А. Лысенко // Вестник СПбГУПТД. – 2019. – №1. – С. 45–49.

5. Цыбук И. О. Влияние длины волокна на механические свойства бумаг на основе термостойких и огнестойких полимерных волокон / И. О. Цыбук, А. А. Лысенко // Химические волокна. – 2019г. – №3. – С. 43–47.

6. Tsybuk I.O. Chemical Resistance of Technical-Purpose Papers / S.V. Burinskii, I. O. Tsybuk, // Fibre Chemistry. – 2018г. – №3. – P. 56-59.

7. Tsybuk I. O. Paper Materials Based on Heat Resistant and Flame Resistant Fiber / I. O. Tsybuk, S.V. Burinskii, A. A. Lysenko // Fibre Chemistry– 2016. – №3. – P. 39–43

Методические указания

8. Цыбук И. О. Полимерные композиционные материалы со специальными свойствами. Бумаги со специальными свойствами. методические указания / Сост. Лысенко А. А., Буринский С. В., Асташкина О. В., Цыбук И. О. – Текст : электронный / Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. — СПб.: СПбГУПТД, 2018.— 76 с. — URL: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=2018228, – Режим доступа: Электронная библиотека учебных изданий СПбГУПТД.

Патенты на изобретения

9. Способ получения термостойкого нетканого материала. Пат. № 2667359 от 18.09.2018. Авторы: Буринский С. В., Цыбук И. О., Антонова Е. А., Лысенко В. А., Крисковец М. В. Дата приоритета: 22.05.2017. Опубликовано: 18.09.2018. Бюл. № 11.

10. Устройство для нагрева полимеров при термическом анализе. Пат. № 2650826 от 17.04.2018. Авторы: Цыбук И. О., Лысенко В. А., Крисковец М. В. Дата приоритета: 09.01.2017. Опубликовано: 17.04.2018. Бюл. № 11.

Материалы конференций

11. Цыбук И.О. Бумаги технического назначения на основе термостойких волокон / И. О. Цыбук, Е. А. Антонова // Международная научная конференция и

XII Всероссийская студенческая олимпиада «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы»: Сборник материалов. – Санкт-Петербург: СПГУТД, 2016. – С. 31.

12. Цыбук И. О. Бумаги технического назначения на основе термостойких волокон / И. О. Цыбук // Сборник трудов Всероссийской конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» – Иваново: 2016г. – С. 165.

13. Цыбук И. О. Бумаги на основе термостойких и огнестойких полимерных волокон / И. О. Цыбук, А. А. Лысенко// Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Перспективные научные исследования: опыт, проблемы и перспективы развития». – Уфа: НИЦ Вестник науки, 2019. – С. 27.