

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.535 : 662.998

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЛИТОВОЛОКНИСТЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ

Г. Г. АКОПЯН, Н. Ц. ТОНОЯН, А. В. МУШЕГЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН,  
О. А. КАМАЛЯН и Э. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 3 VII 1986

ИК спектроскопическим (по определению проницаемости по  $D_2O$ ) и рентгенографическим методами исследования перлитоволокнистых композиций на примерах целлюлозных, картонных и бумажных волокон показано, что перлит, вводимый в матрицу волокнистой составляющей композиционного материала, разрушает ее, не нарушая кристаллическую структуру макромолекул волокон. На основании полученных данных предложена модель структуры перлитоволокнистых композиций.

Рис. 4, библ. ссылки 13.

Ранее сообщалось об эффективном теплоизоляционном и декоративно-акустическом перлитоволокнистом материале армикс, содержащем в основном вспученный перлит (60—85%) и макулатуру: картонную, бумажную или их смесь (15—40%) [1—5]. Изучены физико-механические, теплоизоляционные, акустические и эксплуатационные свойства этих перлитоволокнистых композиций [5—7]. В настоящее время перлитоволокнистые плиты выпускаются на двух опытно-промышленных линиях общей мощностью около 7000 м<sup>3</sup> в год.

По изучению структуры и свойств волокнистых веществ накоплена большая информация [8—10], однако композиционные материалы на их основе в этом аспекте изучены очень мало [11, 12].

Настоящая работа посвящена изучению структуры перлитоволокнистого материала армикс методами ИК спектроскопии и рентгенографического анализа.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 с использованием вакуумной температурной кюветы с окошками из NaCl.

С целью получения образцов, пригодных для ИК спектроскопических исследований (в частности, проницаемости по  $D_2O$ ), препарирование проводили многократным повторением цикла: нарезание целлюлозного компонента, гомогенизация его в воде, сушка. Гомогенизат разбавляли водой, после 10—15-минутного отстаивания декантировали верхнюю часть. Перлит измельчали в агатовой ступке и фракционировали аналогичным способом. Перлитоволокнистую композицию готовили интенсивным перемешиванием определенных объемов соответствующих суспензий с последующей сушкой в чашках Петри при 150° с расчетом получения пленки, имеющей необходимое пропускание в ИК области. Полученную пленку наносили на слой из-

мельченного КВг и прессовали в таблетки размерами  $1 \times 3 \text{ см}^2$  под давлением  $1,0\text{--}1,5 \text{ т/см}^2$ . Перед снятием ИК спектров образцы термовакуумировали в хвостовой части кюветы при  $150^\circ$  в течение 1 ч.

Проницаемость (доступность) образцов по  $\text{D}_2\text{O}$  широко используется при изучении структуры волокнистых веществ и определяется как отношение количества ОН-групп, доступных дейтерированию, к общему их количеству в веществе. Существуют различные методы определения проницаемости волокнистых веществ по  $\text{D}_2\text{O}$ , однако все они дают те же результаты [8]. Выбор метода в каждом случае определяется характером исследуемых образцов и тем кругом вопросов, которые нужно решить при определении проницаемости. С этой точки зрения, на наш взгляд, более информативным является ИК спектроскопический метод, тем более что при соблюдении некоторых правил препарирования удается получить образцы, годные для изучения ИК спектроскопией.

Предварительно откачанные образцы выдерживались в парах  $\text{D}_2\text{O}$  в течение определенного времени и после откачки в течение 1 ч снимались спектры дейтерированных образцов. По интенсивностям полос поглощения при  $3450 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания ОН-групп) и при  $2530 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания OD-групп) рассчитывалась проницаемость по  $\text{D}_2\text{O}$  по формуле [13]:

$$A = \frac{[\text{OD}]}{[\text{OD}] + [\text{OH}]} \cdot 100\%$$

или

$$A = \frac{1}{1 + 1,11 D_{\text{OH}}/D_{\text{OD}}} \cdot 100\%$$

где  $A$  — проницаемость образцов;  $[\text{OD}]$  и  $[\text{OH}]$  — концентрации замещенных и незамещенных гидроксильных групп в образце, соответственно;  $D_{\text{OH}}$  и  $D_{\text{OD}}$  — оптические плотности полос при  $3450$  и  $2530 \text{ см}^{-1}$ , соответственно;  $1,11$  — отношение коэффициентов молярной экстинкции при данных волновых числах.

Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с медным излучением. Рассмотрено рассеяние рентгеновских лучей под большими углами ( $10\text{--}35^\circ$ ) от ровной поверхности образцов, приготовленных по вышеописанной методике.

На рис. 1 приведены ИК спектры вспученного перлита, целлюлозы и композиции на их основе в областях  $3800\text{--}3000$  и  $1800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ , а также целлюлозы и перлитоцеллюлозной композиции после дейтерирования. После откачки образцов перлита в течение 1 ч полоса поглощения при  $1630 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания адсорбированной воды) из спектра исчезает, а в области валентных колебаний гидроксильных групп появляются три узкие полосы при  $3575$ ,  $3625$  и  $3680 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям поверхностных свободных гидроксильных групп вспученного перлита (рис. 1, кр. 1, 2). Спектры целлюлозы в области валентных колебаний ОН-групп характеризуются широкой полосой поглощения при  $3400\text{--}$

3200  $\text{см}^{-1}$ . При термовакуумировании образцов полоса поглощения при 1620  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания воды) исчезает, а интенсивность полосы при 3600—3200  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, при этом полоса остается неразрешенной (рис. 1, кр. 3, 4). Полученные данные говорят о высокой степени упорядоченности молекул целлюлозы. В ИК спектрах перлитоволокнистых композиций отсутствуют узкие полосы поглощения свободных ОН-групп поверхности перлита, что указывает на существование взаимодействия между ОН-группами перлита и целлюлозы (рис. 1, кр. 5). Однако можно предположить, что прочность композиционного материала армикс обеспечивается, в основном, неводородными связями, образующимися между поверхностными ОН-группами волокнистого компонента и вспученного перлита ввиду их малого количества (рис. 1, кр. 2). Следует также учесть, что не все поверхностные ОН-группы перлита доступны для контакта с волокнами целлюлозы.

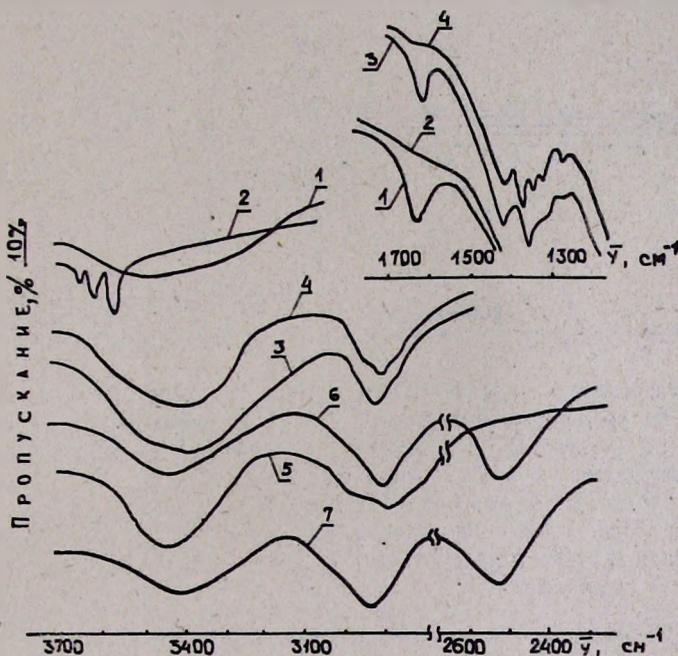


Рис. 1. ИК спектры вспученного перлита, целлюлозы, композиций на их основе и ИК спектры целлюлозы и перлитоцеллюлозной композиции после дейтерирования: 1 — перлит до откачки, 2 — то же, после откачки при 150° в течение 2 ч, 3 — целлюлоза до откачки, 4 — то же, после откачки, 5 — перлитоволокнистая композиция, 6 — то же, после дейтерирования  $\text{D}_2\text{O}$  в течение 30 мин, 8 — дейтерированная целлюлоза.

На рис. 2 приведены зависимости проницаемости предварительно термовакуумированных при 150° образцов целлюлозы и перлитоволокнистых композиций от времени выдержки в парах  $\text{D}_2\text{O}$  при комнатной температуре с последующей откачкой при 150° в течение 1 ч. Для всех образцов характерно то, что проницаемость очень быстро возрастает и практически достигает максимального значения (45—55%) после 3—4 мин выдержки образцов в парах  $\text{D}_2\text{O}$ . Следовательно, мож-

но предположить, что упорядоченность (кристалличность) целлюлозы (которая характеризуется проницаемостью по  $D_2O$ ) существенно не меняется при вводе в ее матрицу минерального наполнителя несмотря на существование взаимодействия ОН-групп поверхности перлита и целлюлозы. Сказанное подтверждается и результатами исследований модельных композиций, где в качестве наполнителей использовали силикагель—КСК-2 и кварцевый порошок. Композиции на основе силикагеля с сильно развитой гидратированной поверхностью и кварцевого порошка, поверхность которого практически не содержит ОН-групп, имеют проницаемости, находящиеся в том же интервале, что и целлюлозы, и композиций на основе вспученного перлита (рис. 2, кр. 4 и 5). Изменение соотношения вспученного перлита и волокнистого компонента, а также введение в состав композиции кремнийорганического гидрофобизатора также не приводят к существенному изменению проницаемости (рис. 3).

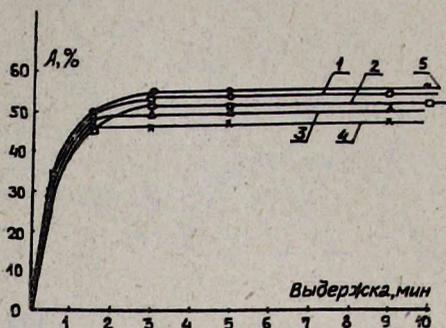


Рис. 2. Зависимость проницаемости образцов от времени их выдержки в парах  $D_2O$ : 1—целлюлоза, 2—композиция перлит/целлюлоза (30% целлюлозы), 3 — то же, с содержанием 0,5% гидрофобизатора, 4 — композиция  $SiO_2$ /целлюлоза, 5— композиция кварц/целлюлоза.

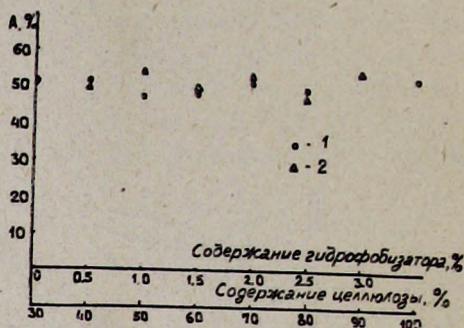


Рис. 3. Зависимость проницаемости по  $D_2O$  композиций от содержания целлюлозы (1) и гидрофобизатора (2).

Для уточнения высказанного предположения были сняты дифрактограммы вспученного перлита, волокон и перлитоволокнистых композиций (рис. 4). Как видно из рис. 4, дифрактограммы волокон и композиций характеризуются рефлексами кристаллических модификаций различных целлюлоз [9]. Это указывает на то, что ввод перлита в макулатуру не изменяет упорядоченности целлюлоз.

На основе проведенных ИК спектроскопических и рентгенографических исследований можно предложить модель структуры композиционного перлитоволокнистого материала. В композиционном материале зерна перлита входят в волокнистую матрицу, разрыхляют ее (не изменяя кристалличности), в результате чего межволоконные водородные связи в аморфной области частично разрушаются. Количество образующихся при этом водородных связей между поверхностными гидроксильными группами перлита и волокон значительно меньше нарушенных, и они не являются доминирующими в обеспечении

физико-механических свойств композиционного материала. Прочность перлитоволокнистого материала в основном определяется степенью обволакивания зерен перлита волокнами и переплетением волокон между собой с образованием новых межволоконных водородных связей.

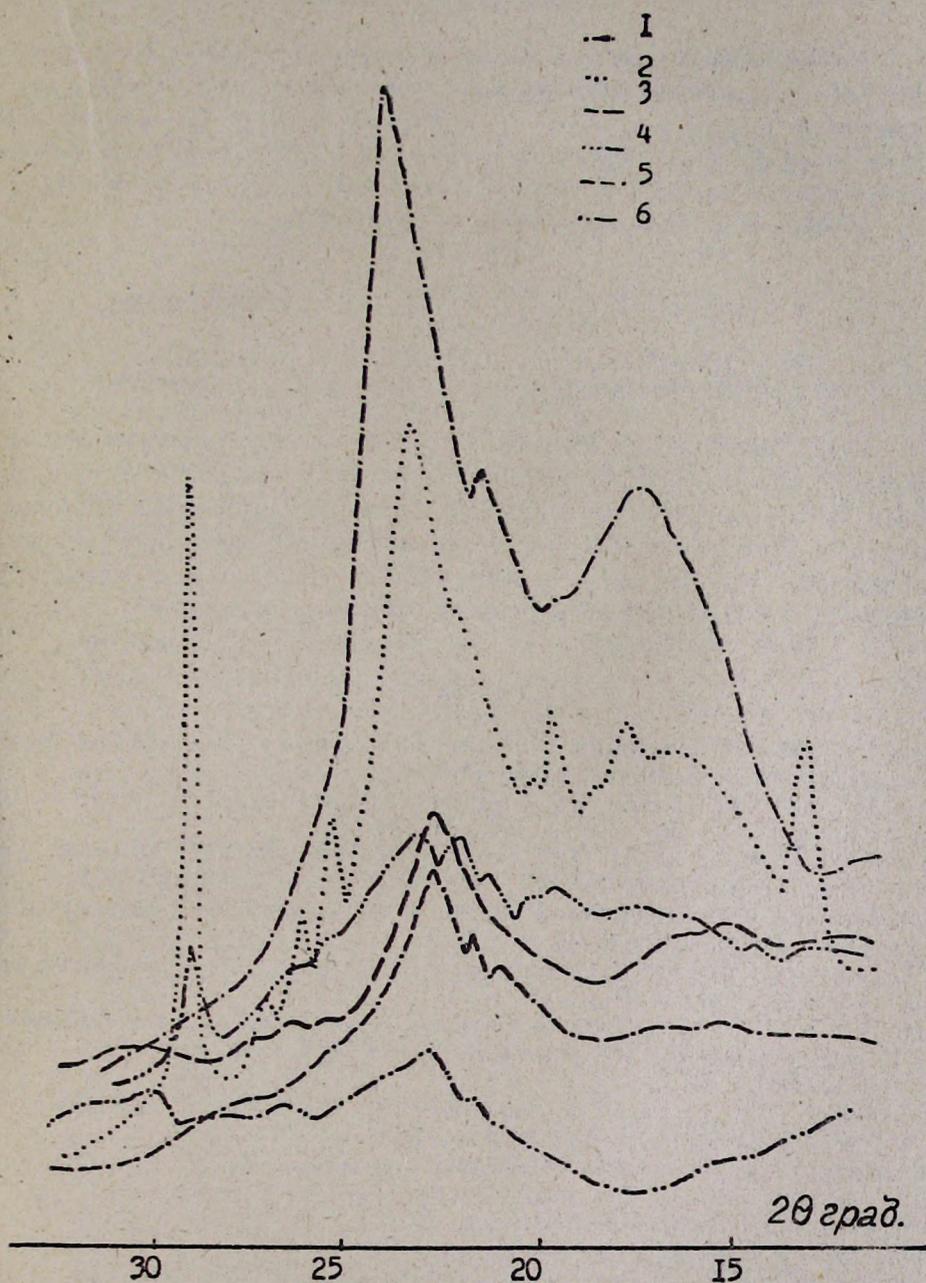


Рис 4. Дифрактограммы картона (1), бумаги (2), целлюлозы (3) и композиций: перлит бумага (4), перлит/картон (5) и перлит/целлюлоза (6).

ՊԵՌԼԻՏ-ՄԱՆՐԱԹԵԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Հ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Ց. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Օ. Ա. ԲԱՄԱԼՅԱՆ և Զ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիական և ռենտգենոգրաֆիական եղանակներով ուսումնասիրված է պեռլիտ-մանրաթելային կոմպոզիցիոն որոշ նյութերի կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ մանրաթելային նյութերի հետ փքված պեռլիտը կապվում է չրածնական կապերով: Ընդամին պեռլիտը չի փոխում մանրաթելային նյութի (բջջանյութի) սկզբնական բյուրեղական կառուցվածքը և մտնում է նրա չկարգավորված տիրույթները:

A STRUCTURE OF FIBRE-PERLITE COMPOSITIONS

H. H. HAKOPIAN, N. Ts. TONoyAN, A. V. MUSHEGHIAN,  
G. G. GRIGORIAN, O. A. KAMALIAN and Z. A. HAKOPIAN

By IR spectroscopy as well as by X-ray study of fibre-perlite compositions on the basis of cellulose, cardboard and paper fibres it has been shown that perlite introduced in the matrix occupies the amorphous region of fibre macromolecules not disturbing the crystalline structure of the latter. On the basis of data obtained the model of structure of fibre-perlite compositions has been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 490785 (1975), СССР/Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Сидоров Б. Ф. Огопьянц В. А. — Бюлл. изобр. 1975, № 4.
2. Авт. свид. 580206 (1977), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц., Егян Г. О. — Бюлл. изобр. 1977, № 42.
3. Авт. свид. 823366 (1981), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц. — Бюлл. изобр. 1981, № 15.
4. Авт. свид. 105895 (1981), СССР /Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Тоноян Н. Ц. — Бюлл. изобр. 1983, № 45.
5. Тоноян Н. Ц., Акопян Г. Г., Фармазян Р. С., Хелушян С. Т. — Строительные материалы, 1983, № 10, с. 15, 16.
6. Тоноян Н. Ц. — Сб. «Изучение природных каменных материалов и силикатного сырья, разработка эффективной техники и технологии производства». Ереван, 1983, с. 111.
7. Акопян Г. Г., Тоноян Н. Ц., Фармазян Р. С. — Сб. «Новое в исследованиях и применении перлитов». Ереван, 1985, с. 36.
8. Блеквел Дж., Маршессо Р. — Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974, т. 1, с. 9.
9. Эллефсен Е., Теннесен Б. — Там же, с. 154.
10. Jeffries R. — Polymer, 1963, v. 4, p. 375.
11. Пат. 2110159 (1975), ФРГ—Изобретения за рубежом, 1975, № 23.
12. Пат. 1958371 (1976), ФРГ—Изобретения за рубежом, 1976, № 6.
13. Киселев А. В. — Сб. «Методы исследования высокодисперсных и пористых тел». М., АН СССР, 1953, с. 86.