

УДК 676.224

**А. О. Новиков<sup>1</sup>, В. И. Темрук<sup>1</sup>, И. А. Хмызов<sup>2</sup>, Н. А. Герман<sup>2</sup>, Т. В. Соловьева<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Унитарное предприятие «Бумажная фабрика» Гознака<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВОВ  
ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ ПО ТОЛЩИНЕ БУМАЖНОГО ЛИСТА**

Статья посвящена поверхностной проклейке бумаги как одному из наиболее эффективных способов комплексного улучшения ее физико-механических показателей и печатных свойств. Изложена разработанная методика оценки распределения составов для поверхностной проклейки в  $z$ -направлении сечения бумажного листа. Методика основана на количественной оценке избирательно окрашенных раствором йода крахмалсодержащих участков на поперечных срезах. Выполнена подробная статистическая обработка результатов исследований, включающая оценку стабильности содержания состава на разных уровнях сечений в  $z$ -направлении.

Установлено, что наличие полиамидаминоэпихлоргидриновой смолы – Мелапрета в составе из окисленного крахмала и поливинилового спирта приводит к перераспределению состава для поверхностной проклейки из внутренних слоев бумаги в наружные. Следствием введения Мелапрета в состав является общее уменьшение впитывания его в бумагу при сохранении содержания в поверхностных слоях на уровне состава без Мелапрета. Это обеспечивает возможность достижения значений показателей бумаги, гарантирующих получение высококачественного печатного рисунка, при сокращении расхода состава для поверхностной проклейки на основе окисленного крахмала и поливинилового спирта.

**Ключевые слова:** пенетрация, крахмал, бумага, поверхностная проклейка, сечение, Мелапрет.

**A. O. Novikov<sup>1</sup>, V. I. Temruk<sup>1</sup>, I. A. Khmyzov<sup>2</sup>, N. A. German<sup>2</sup>, T. V. Solov'yeva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Unitary Enterprise “Bumazhnaya fabrika” Goznak<sup>2</sup>Belarussian State Technological University**RESEARCH OF DISTRIBUTION OF COMPOSITION  
FOR SURFACE SIZING TO THE THICKNESS OF THE PAPER SHEET**

The article is devoted to surface sizing of paper – one of the most effective ways to improve its integrated physical and mechanical properties and printability. Presented developed method of estimating the distribution of compositions for surface sizing in the  $z$ -direction of the section of the paper sheet. The technique is based on a quantitative assessment of selectively colored starch-iodine solution areas on cross sections. The detailed statistical processing of research results, including the evaluation of the stability of the content of the composition at different levels of cross-sections in the  $z$ -direction.

It is found that the presence of the special resin – Melapret consisting of oxidized starch and polyvinyl alcohol leads to redistribution of the sizing composition to the surface of the inner layers to the outer paper. The consequence of the introduction of the Melapret is an overall reduction of its absorption into the paper while maintaining the content of the surface layers to the composition level without Melapret. This enables achievement of indicator values of paper that provide a high-quality print pattern when flow reducing composition for the surface sizing of oxidized starch-based and polyvinyl alcohol.

**Key words:** penetration, starch, paper, surface sizing, section, Melapret.

**Введение.** Под поверхностной проклейкой понимают конечный результат взаимодействия поверхности бумажного листа с нанесенным на нее полимером, изменяющим многие свойства бумаги, придавая новые свойства бумажно-картонной продукции с комплексным улучшением ее качества. Слой гидрофильного покрытия, нанесенный на бумагу или картон, при высыхании образует полимерную пленку, склеивающую поверхностный слой целлюлозных волокон, благодаря чему снижаются пористость и воздухопроницаемость, повышаются гладкость и прочность.

Обычно проклейка дисперсиями и растворами крахмала, поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы и другими пленкообразующими материалами повышает контактный угол смачивания поверхности бумаги по отношению к органическим и водным растворам. Этим объясняются ограниченная впитываемость бумагой типографских красок и улучшение печатных свойств в целом.

Бумага, предназначенная для печати документов, должна отвечать повышенным требованиям к показателям свойств. Прежде всего такая бумага должна обладать высоким уровнем

стойкости поверхности к выщипыванию волокон при увлажнении в офсетном печатном процессе, повышенной способностью воспринимать печатную краску, механической прочностью, гидрофобностью, низкой шероховатостью и незначительной линейной деформацией при намокании. Для достижения требуемых значений перечисленных показателей и используют, как правило, поверхностную проклейку.

Целью исследований являлось изучение влияния содержания состава для поверхностной проклейки (далее – состава) на распределение в  $z$ -направлении сечения бумаги. Достижение для определенных составов преимущественного концентрирования в поверхностных слоях способствует существенному улучшению значений показателей свойств бумаги, предназначенной для печати.

Анализ литературы показал, что в мировой практике для изучения распределения состава используют, в основном, два подхода [1–5]. Суть первого состоит в пропитке готовой бумаги раствором йода с последующим анализом изображения поперечного сечения бумаги при помощи электронного микроскопа. По второму подходу в состав для поверхностной проклейки добавляется металл, изначально не содержащийся в бумаге (например, литий), а затем полученное изображение поперечного сечения анализируется на электронном микроскопе с использованием элементного анализа.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ разработана новая методика для анализа распределения состава в  $z$ -направлении сечения бумаги. Она предусматривает использование оптического микроскопа, работающего в отраженном свете, для анализа относительного количества окрашенного йодом крахмала на том или ином уровне поперечного сечения бумаги.

**Основная часть.** В качестве объектов исследований были приняты образцы бумаги документной марки Д-3, содержащие в составе для поверхностной проклейки полиамидаминоэпихлоргидриновую смолу – Мелапрет (образец МП), и не содержащие Мелапрет (образец без Мелапрета – БМП). Основными компонентами являлись окисленный крахмал и поливиниловый спирт. Взаимодействие поливинилового спирта и Мелапрета приводит к образованию дополнительных ковалентных связей между ними при термической обработке бумаги после нанесения проклеивающего состава, что увеличивает молекулярную массу продукта взаимодействия и способствует преимущественному удержанию состава в поверхностных слоях за счет ускоренного образования сшитой трехмерной структуры.

Композиция для изготовления бумаги по волокнистым полуфабрикатам содержала 25%

хлопковой и 75% сульфатной беленой хвойной целлюлозы. Использование хлопковой целлюлозы обусловлено специфическими бумагообразующими свойствами хлопка, необходимыми для повышения долговечности, пухлости и непрозрачности бумаги.

Подготовка образцов заключалась в обработке бумаги водным раствором йода. При этом содержащийся в бумаге крахмал, входящий в состав, вступал во взаимодействие с йодом с образованием окрашенного комплекса. Для этого образцы бумаги погружали в раствор йода (1 г/л  $I_2$  + 10 г/л KI) на 10 мин, затем в дистиллированную воду также на 10 мин (чтобы удалить несвязанный йод из бумаги), в результате чего крахмал в структуре листа окрашивался в характерный темный цвет. После высушивания в сушильном шкафу в течение 10 мин при 105°C образец помещали между двумя металлическими пластинами и с помощью скальпеля делали срез.

Изображения получали при помощи оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280. Анализ изображений проводили с применением программы Adobe Photoshop CS 5. Наличие и относительное содержание состава оценивали по яркости пиксел, отражающих наличие в изображении характерного потемнения крахмала, и выражали в процентах от максимально возможной яркости пиксел – 256. Яркость пиксел в каждой точке изображения определяли с помощью надстройки «Гистограмма» Adobe Photoshop CS 5. Сканирование в поперечном  $z$ -направлении по толщине бумаги  $h$  проводили от верхней до сеточной поверхности бумаги с шагом  $h / 15$ . В результате каждого сканирования в  $z$ -направлении получали 16 результатов измерения яркости пиксел. Выполняли не менее 10 сканирований в  $z$ -направлении для 6 изображений каждого образца бумаги.

Далее проводили стандартную статистическую обработку полученных результатов измерения яркости пиксел. Для каждого уровня сечения вычисляли относительное содержание состава в  $z$ -направлении как среднее арифметическое относительной яркости пиксел, стандартное и относительное стандартное отклонения, характеризующие стабильность распределения состава в  $z$ -направлении.

После получения кривых пенетрации состава, характеризующих относительное содержание крахмала в  $z$ -направлении листа, определяли также безразмерную величину пенетрации  $Q$ , которая позволяет количественно оценить распределение крахмала по 4 зонам  $z$ -направления. Этот интегральный показатель используется для сравнения образцов бумаги с различным характером пенетрации состава для поверхно-

стной проклейки (СДПП) [6]. Для определения величины пенетрации  $Q$  изображение сечения образца бумаги в  $z$ -направлении разделяли на четыре слоя, равных по высоте, и интегрированием определяли площадь областей, охватываемых кривой пенетрации – участки  $A_{0-22,5}$ ,  $A_{22,5-45}$ ,  $A_{45-67,5}$ ,  $A_{67,5-90}$  (рис. 1).

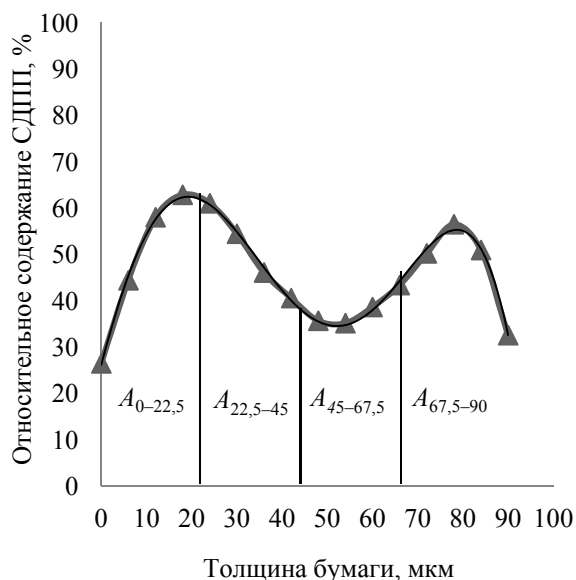


Рис. 1. Участки  $A_{0-22,5}$ ,  $A_{22,5-45}$ ,  $A_{45-67,5}$ ,  $A_{67,5-90}$  на кривой распределения крахмала в  $z$ -направлении

Величины пенетрации на верхней  $Q_{\text{верх}}$  и нижней  $Q_{\text{низ}}$  сторонах бумажного листа определяли отдельно, сравнивая отношение площади,

покрытой кривой пенетрации на внутренней четверти толщины листа, к площади, покрытой кривой пенетрации на половину толщины образца. Это выполняли с использованием следующих уравнений:

$$Q_{\text{верх}} = \frac{A_{22,5-45}}{A_{0-22,5} + A_{22,5-45}}; \quad (1)$$

$$Q_{\text{низ}} = \frac{A_{45-67,5}}{A_{45-67,5} + A_{67,5-90}}. \quad (2)$$

Среднюю величину пенетрации  $Q_{\text{ср}}$  рассчитывали как среднее значение от величин пенетрации, полученных с обеих сторон используя уравнение

$$Q_{\text{ср}} = \frac{Q_{\text{верх}}(A_{0-22,5} + A_{22,5-45}) + Q_{\text{низ}}(A_{45-67,5} + A_{67,5-90})}{A_{0-22,5} + A_{22,5-45} + A_{45-67,5} + A_{67,5-90}}. \quad (3)$$

В соответствии с методикой [7] оценки безразмерной величины пенетрации  $Q_{\text{верх}}$ ,  $Q_{\text{низ}}$  и  $Q_{\text{ср}}$  варьируются в пределах от 0 до 1. Если значение  $Q_{\text{ср}} = 0,5$ , то содержание крахмала стабильно в  $z$ -направлении. Если  $Q_{\text{ср}} > 0,5$ , то большая часть крахмала находится внутри поперечного сечения, а при  $Q_{\text{ср}} < 0,5$  крахмал преимущественно находится в наружных слоях.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Влияние наличия Мелапрета в составе на характер его распределения в  $z$ -направлении отражено в табл. 1.

Таблица 1

**Относительное содержание состава в  $z$ -направлении бумаги**

Высота сечения в $z$ -направлении, мкм	Относительное среднее содержание состава, %		Абсолютная разница, %	Относительная разница, %
	образец БМП	образец МП		
0	26,5	22,8	3,7	16,2%
6	44,4	44,9	-0,5	-1,1%
12	58,0	59,2	-1,2	-2,0%
18	62,9	62,5	0,4	0,6%
24	61,0	52,1	8,9	17,1%
30	54,5	45,9	8,6	18,7%
36	46,1	38,2	7,9	20,7%
42	40,6	30,2	10,4	34,4%
48	35,7	25,8	9,9	38,4%
54	35,2	24,0	11,2	46,7%
60	38,7	28,1	10,6	37,7%
66	43,4	35,5	7,9	22,3%
72	50,2	46,3	3,9	8,4%
78	56,5	50,2	6,3	12,5%
84	51,0	44,4	6,6	14,8%
90	32,2	24,2	8,0	33,1%

Анализ табл. 1 показывает, что относительная разница в содержании крахмала при сравнении образцов МП и БМП имеет наибольшие значения в интервале уровней сечения 24–66 мкм и составляет от 17,1 до 46,7%. Следует отметить, что на верхней стороне бумаги разница в содержании крахмала практически отсутствует, тогда как при приближении к поверхности сеточной стороны она увеличивается и составляет на уровне 84–90 мкм 14,8–33,1%. Абсолютная разница в пенетрации крахмала на уровнях сечения 24–66 мкм составляет 7,9–11,2%, на уровне 84–90 мкм – 6,6–8,0%. Таким образом, очевидно, что наличие Мелапреа снижает пенетрацию состава для поверхностной проклейки во внутренние слои бумаги.

На рис. 2 показано распределение состава по уровням сечения для образцов бумаги БМП и МП.



Рис. 2. Относительное содержание состава в различных уровнях сечения бумаги

Стабильность содержания состава в зависимости от наличия Мелапреа по уровням сечений можно оценить по информации, представленной на рис. 3.

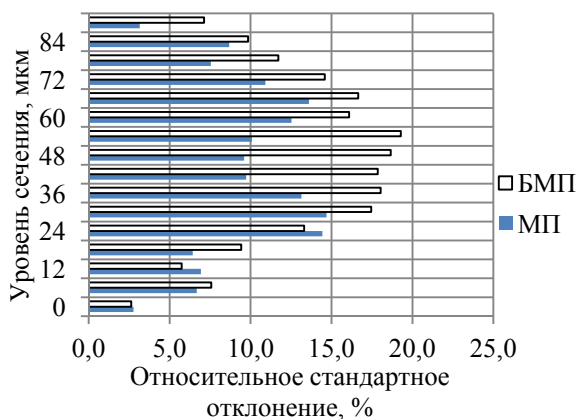


Рис. 3. Значения относительных стандартных отклонений содержания состава по уровням сечений бумаги

Как видно из рис. 3, относительные стандартные отклонения значений содержания состава для образцов МП существенно меньше и составляют в среднем 9,4% в сравнении с 12,9% для образцов БМП.

Это свидетельствует о стабилизации распределения состава в z-направлении Мелапреа, что в наибольшей степени проявляется на уровне сечения 30–66 мкм, т. е. в среднем слое бумаги.

Данные определения безразмерной величины пенетрации Q представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Значения безразмерной величины пенетрации Q

Значение безразмерной величины пенетрации	Вид образца	
	БМП	МП
На верхней стороне, $Q_{\text{верх}}$	0,488	0,451
На сеточной стороне, $Q_{\text{низ}}$	0,433	0,401
Среднее, $Q_{\text{ср}}$	0,463	0,428

Наличие Мелапреа в композиции приводит к существенному увеличению удельного содержания состава как на верхней, так и на сеточной стороне бумаги –  $Q_{\text{верх}}$  снижается с 0,488 до 0,451,  $Q_{\text{низ}}$  – с 0,433 до 0,401. Соответственно снижается и значение  $Q_{\text{ср}}$  – с 0,463 до 0,428, что подтверждает общее увеличение удельного содержания состава в обоих поверхностных слоях, причем примерно в одинаковой степени как для верхней стороны, так и для сеточной – уменьшение значений  $Q_{\text{верх}}$  и  $Q_{\text{низ}}$  составляет 7,6 и 7,4% соответственно.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что наличие Мелапреа приводит к общему снижению пенетрации состава в бумагу при сопоставимых условиях проклейки.

Таблица 3  
Соотношение площадей под участками кривых пенетрации

Относительная площадь под кривой для образца МП относительно площади для образца БМП, %, под участком			
$A_{0-22,5}$	$A_{22,5-45}$	$A_{45-67,5}$	$A_{67,5-90}$
98,2	84,6	83,9	96,2

Наиболее существенное уменьшение пенетрации состава с Мелапреа происходит в средние слои z-сечения бумаги – до 83,9–84,6% относительно образца БМП, при этом снижения содержания состава в поверхностных слоях практически нет – в образце МП его содержа-

ние составляет 96,2–98,2% относительно образца БМП. Общая площадь под кривой пенетрации для образца МП составляет 91,3% от площади для образца БМП. Таким образом, интегральная оценка распределения состава с помощью безразмерных коэффициентов пенетрации по четырем уровням сечения в z-направлении подтверждает, что наличие Мелапрета в составе обеспечивает его удержание преимущественно в наружных слоях при снижении пенетрации во внутренние.

**Заключение.** Разработанная на кафедре химической переработки древесины БГТУ новая методика позволяет достоверно оценить распределение составов для поверхностной проклейки, содержащих окисленный крахмал, в z-направлении сечения бумажного листа.

Установлено, что наличие Мелапрета в составе из окисленного крахмала и поливинилового спирта приводит к перераспределению состава для поверхностной проклейки из внутренних слоев бумаги в наружные, причем в одинаковой степени это относится к верхней и сеточной стороне бумажного листа.

Следствием введения Мелапрета в состав является общее уменьшение впитывания его в бумагу при сохранении содержания в поверхностных слоях на уровне состава без Мелапрета. Это обеспечивает возможность достижения значений показателей бумаги, гарантирующих получение высококачественного печатного рисунка, при сокращении расхода состава для поверхностной проклейки на основе окисленного крахмала и поливинилового спирта.

### Литература

1. Shirazi M., Esmail N., Garnier G. Starchpenetrationintopaperinasizepress // *Dispers. Sci. and Technology*. 2004. Vol. 25. No. 4. P. 457–468.
2. Brinen J. S., Kulick R. J. SIMS Imaging of Paper Surfaces. Part 4. The Detection of Desizing Agents on Hard-to-Size Paper Surfaces // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes*. 1995. P. 177.
3. Chinga G., Helle, T. Structure Characterisation of Pigment Coating Layer on Paper by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2002. Vol. 17. No. 3. P. 307.
4. Dickson A. Quantitative Analysis of Paper Cross Sections // *Appita Journal*. 1999. Vol. 53. No. 4. P. 292.
5. Lipponen J., Grön, J. The effect of press draw and basis weight on woodfree paper properties during high-solids surface sizing // *Tappi Journal*. 2004. No. 1. P. 15–20.
6. Novel method for quantitative starch penetration analysis through iodine staining and image analysis of uncoated fine paper / J. Lipponen [et al.] // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2004. Vol. 19. No. 3. P. 300.

### References

1. Shirazi M., Esmail N., Garnier G. Starchpenetrationintopaperinasizepress. *Dispers. Sci. and Technology*, 2004, vol. 25, no. 4, pp. 457–468.
2. Brinen J. S., Kulick R. J. SIMS Imaging of Paper Surfaces. Part 4. The Detection of Desizing Agents on Hard-to-Size Paper Surfaces. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes*, 1995, p. 177.
3. Chinga G., Helle T. Structure Characterisation of Pigment Coating Layer on Paper by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2002, vol. 17, no. 3, p. 307.
4. Dickson A. Quantitative Analysis of Paper Cross Sections. *Appita Journal*, 1999, vol. 53, no. 4, p. 292.
5. Lipponen J., Grön J. The effect of press draw and basis weight on woodfree paper properties during high-solids surface sizing. *Tappi Journal*, 2004, no. 1, pp. 15–20.
6. Lipponen J. Novel method for quantitative starch penetration analysis through iodine staining and image analysis of uncoated fine paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2004, vol. 19, no. 3, p. 300.

### Информация об авторах

**Новиков Алексей Олегович** – начальник бумажного производства, Унитарное предприятие «Бумажная фабрика» Гознака (222516, Минская область, г. Борисов, ул. Заводская, 55, Республика Беларусь). E-mail: info@goznakpaper.by

**Темрук Владимир Игнатьевич** – генеральный директор, Унитарное предприятие «Бумажная фабрика» Гознака (222516, Минская область, г. Борисов, ул. Заводская, 55, Республика Беларусь). E-mail: info@goznakpaper.by

**Хмызов Игорь Анатольевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет. (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: khmyzov@belstu.by.

**Герман Наталья Александровна** – младший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет. (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Natalka\_wow@mail.ru

**Соловьева Тамара Владимировна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет. (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: solovyova\_tv@belstu.by.

#### **Information about the authors**

**Novikov Aleksey Olegovich** – Head of papermaking, Unitary Enterprise “Bumazhnaya fabrika” Goznak (55, Zavodskaya str., 222516, Minsk region, Borisov, Republic of Belarus). E-mail: info@goznakpaper.by

**Temruk Vladimir Ignat'yevich** – General Director, Unitary Enterprise “Bumazhnaya fabrika” Goznak (55, Zavodskaya str., 222516, Minsk region, Borisov, Republic of Belarus). E-mail: info@goznakpaper.by

**Khmyzov Igor' Anatol'yevich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khmyzov@belstu.by

**German Natal'ya Aleksandrovna** – Junior Reseacher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Natalka\_wow@mail.ru

**Solov'yeva Tamara Vladimirovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solovyova\_tv@belstu.by

*Поступила 20.02.2016*