

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. В. Черная, Н. А. Герман

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В БУМАЖНЫХ И КАРТОННЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ: РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ И ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по образованию
в области природопользования и лесного хозяйства
в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности
1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»
специализации 1-48 01 05 04 «Технология
целлюлозно-бумажных производств»

Минск 2020

УДК 676.2.04(075.8)

ББК 35.779я73

Ч-56

Рецензенты:

кафедра «Промышленный дизайн и упаковка»

Белорусского национального технического университета

(доктор технических наук, профессор *И. И. Карпунин*;

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой *В. В. Кузьмич*);

помощник генерального директора ОАО «Управляющая компания

холдинга «Белорусские обои» *О. А. Мисюров*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Черная, Н. В.

Ч-56 Синтетические материалы в бумажных и картонных производствах: ресурсосбережение и импортозамещение : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» специализации 1-48 01 05 04 «Технология целлюлозно-бумажных производств» / Н. В. Черная, Н. А. Герман. – Минск : БГТУ, 2020. – 205 с.
ISBN 978-985-530-835-6.

В пособии изложены теоретические основы и практические рекомендации по применению синтетических материалов в бумажных массах и составе меловальных паст по инновационным технологиям – ресурсосберегающим и импортозамещающим. Рассмотрены современные способы использования в бумажных массах различных видов синтетических волокон, проклеивающих веществ, каучуковых латексов, влагопрочных смол и флокулянтов, а также соединений, выполняющих в меловальных пастах роль связующих, диспергаторов, пеногасителей, антисептиков, красителей и регуляторов текучести.

Предназначено для студентов, а также может быть использовано аспирантами, магистрантами, научными сотрудниками и инженерно-техническими работниками предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

УДК 676.2.04(075.8)

ББК 35.779я73

ISBN 978-985-530-835-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2020
© Черная Н. В., Герман Н. А., 2020



ВВЕДЕНИЕ

Знания по теории и технологии применения синтетических материалов в композиции бумаги и картона являются основополагающими и позволяют дать обоснованную оценку экономической эффективности их использования с целью создания и совершенствования технологических процессов изготовления различных видов бумаги и картона.

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажного производства характеризуется наращиванием объемов производства высококачественных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. Важным направлением является совершенствование существующих и создание инновационных технологий, обеспечивающих решение таких актуальных проблем, как ресурсосбережение и импортозамещение.

Важную роль в технологии бумаги и картона играют синтетические материалы, отличающиеся структурой, степенью полимеризации, физико-химическими и коллоидно-химическими свойствами. Их многообразие позволяет использовать в виде функциональных и процессных химических веществ не только в бумажных массах, но и в составе покровных слоев при получении мелованных видов бумажной и картонной продукции.

В настоящее время постоянно возрастают объемы потребления синтетических волокон, проклеивающих веществ, каучуковых латексов, влагопрочных смол и флокулянтов, а также соединений, выполняющих в меловальных пастах роль связующих, диспергаторов, пеногасителей, антисептиков, красителей и регуляторов текучести. В каждом конкретном случае они проявляют функциональное и/или процессное действие, улучшая качество бумажной и картонной продукции и снижая ее себестоимость.

Ресурсосберегающий эффект достигается за счет экономии многих компонентов бумажной массы (различных видов волокнистого сырья, функциональных и процессных химических веществ) благодаря повышению удержания их в структуре бумаги и картона и сокращению безвозвратных потерь на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины. Этот эффект усиливается за счет уменьшения расходов применяемых химических веществ, что достигается заменой природных материалов на синтетические.

Импортозамещающие технологии представляют особый практический интерес для бумажных и картонных предприятий Республики Беларусь. Их внедрение основано на замене многих импортных материалов на отечественные аналоги, разрабатываемые, например, на кафедре химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».



ВИДЫ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основным компонентом бумаги и картона являются растительные волокна, полученные из древесины различных пород, стеблей и других частей однолетних растений. Главным компонентом растительных волокон считается целлюлоза, обладающая всеми необходимыми для производства бумаги свойствами. А именно – высокой молекулярной массой, линейным строением молекул, фибриллярной структурой волокна, высокой прочностью и стойкостью к различным химическим реагентам и температурам, гидрофильностью. Важнейшее значение для бумажного производства имеет способность целлюлозы образовывать связи между волокнами [1].

Целлюлоза – это природный полимер класса углеводов, ее эмпирическая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n – коэффициент полимеризации, показывающий, сколько раз повторяется в молекуле элементарное звено. Коэффициент полимеризации целлюлозы составляет от 10^2 до 10^4 . Чем больше значение коэффициента полимеризации, тем больше длина макромолекулы и само волокно, а значит, выше механическая прочность. Коэффициент полимеризации различен у растительных волокон разного происхождения [2].

Линейное строение молекул целлюлозы придает волокнам гибкость и эластичность, что обеспечивает их достаточно плотное переплетение. Располагаясь в растительных клетках параллельно друг другу, макромолекулы целлюлозы образуют фибриллы. Фибриллы, соединенные между собой за счет сил межмолекулярного

взаимодействия, образуют волокно [3]. При механическом воздействии на волокна связи на межфибрильных участках с аморфной структурой разрушаются, что делает поверхность волокон ворсистой за счет отделения от основного волокна микроволновых образований – фибрилл. Такие волокна переплетаются в процессе изготовления бумаги и делают ее прочной, гладкой, плотной [3].

Основными источниками сырья для получения волокнистых полуфабрикатов [4, 5] являются:

- древесина хвойных пород: ель, сосна, пихта, лиственница. Она обладает длинными волокнами, подходящими для производства прочной бумаги;

- древесина лиственных пород: береза, осина и т. д. Она имеет более короткие волокна, поэтому обладает худшими механическими свойствами. К преимуществу относится быстрое возобновление;

- стебли однолетних растений: злаков кукурузы, тростника и т. д. Они имеют волокна небольшой длины и содержат клетки не волокнистого строения. Существует хорошая перспектива возобновления сырья;

- лубяные волокна однолетних растений и отходы хлопкового производства. Волокна обладают высокой прочностью, большой длиной;

- тряпичная полумасса. Представляет собой отходы текстильного производства, которые сортируются по типу волокон: пеньковое, хлопковое, льняное. Тряпичную полумассу используют для производства специальных высокопрочных видов бумаги;

- макулатура. Это отходы производства и переработки бумаги в виде брака и чистых обрезков, а также бумажные изделия, находящиеся в употреблении в быту, в различных областях народного хозяйства. Ее можно смешивать с другими видами сырья, а также производства картона и некоторых видов бумаг. Доля макулатуры в производстве бумаги будет все время возрастать.

1.2. ЦЕЛЛЮЛОЗА

Целлюлоза представляет собой волокнистый полуфабрикат, полученный в результате химической обработки древесины с целью удаления лигнина и других инкрустирующих веществ. Методы ее получения основаны на том, что в процессе варки древесины

под воздействием химических реагентов образуются водорастворимые соединения лигнина, которые затем удаляются в процессе промывки. Выход полезного продукта при производстве целлюлозы составляет 45–50% [6]. Существуют два основных способа получения целлюлозы: сульфитный и сульфатный.

Сульфитная целлюлоза [5, 7] представляет собой волокнистый полуфабрикат, получаемый в процессе варки древесины в кислой среде. В качестве варочной жидкости при сульфитном способе используется раствор бисульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ и сернистая кислота H_2SO_3 , называемая варочной кислотой. В результате реакции варочной кислоты с лигнином образуются водорастворимые лигносульфоновые кислоты, которые затем вымываются. Сульфитная целлюлоза уступает по прочностным характеристикам сульфатной целлюлозе, так как при варке в кислой среде происходит гидролиз целлюлозы, что приводит к деструкции стенок волокна [8].

Для сульфитного способа получения целлюлозы берут древесину с небольшим содержанием смоляных кислот. Это главным образом лиственные породы деревьев, а из хвойных подходят ель и пихта. Сульфитная целлюлоза обладает достаточной белизной, которую можно еще повысить в результате отбели. Процесс отбели сульфитной целлюлозы достаточно прост и относительно недорог. Ее применяют для изготовления различных видов бумаги [9].

Сульфатная целлюлоза [5, 7] представляет собой волокнистый полуфабрикат, получаемый при варке древесины в присутствии щелочей. Основными компонентами варочного раствора являются: едкий натр NaOH , сульфид натрия Na_2S , безводная сода Na_2CO_3 и сернокислый натрий Na_2SO_4 . При взаимодействии лигнина с компонентами варочного раствора образуется водорастворимый тиолигнин, удаляемый при промывке. При этом способе производства целлюлозы лигнин удаляется практически полностью.

Для получения сульфатной целлюлозы можно использовать любые породы деревьев, в том числе и с высоким содержанием смолы, например сосну, из которой получают очень прочные волокна с лучшими бумагообразующими свойствами. Кроме того, можно применять низкосортную древесину и отходы. Однако в процессе варки смолистые вещества, содержащиеся в древесине,

окрашивают сульфатную целлюлозу в коричневый цвет. Небеленая сульфатная целлюлоза используется для производства мешочной и высокопрочной упаковочной крафт-бумаги. Процесс отбеливания сульфатной целлюлозы более трудоемкий и дорогостоящий, чем сульфитной. После отбеливания сульфатная целлюлоза приобретает высокую белизну. Этот вид целлюлозы характеризуется большей, чем у сульфитной целлюлозы, механической прочностью, особенно на излом и раздирание, а также большей светостойкостью. Применяется сульфатная целлюлоза при производстве бумаги, к которой предъявляются высокие требования по прочности и долговечности.

Особенности использования целлюлозы в композиции бумаги [6]. Целлюлоза из твердых пород древесины обеспечивает хорошее сопротивление бумаги продавливанию, увеличивает непрозрачность бумаги, пухлость, впитываемость. Волокна мягких пород древесины придают бумаге прозрачность, снижают пористость при высоком сопротивлении ее разрыву.

По степени полимеризации целлюлозы судят о чистоте целлюлозного волокна. От степени полимеризации целлюлозы зависит прочность волокна, сопротивление ее разрыву и надрыву. Наиболее прочной является целлюлоза с высоким числом полимеризации. На способность целлюлозного волокна превращаться в бумажную массу больше всего влияют гемицеллюлозы – спутники целлюлозы. Как известно, они облегчают и ускоряют набухание волокон целлюлозы, а следовательно, и ее размол. Наличие большого количества лигнина в целлюлозе затрудняет ее набухание и образование водородных связей в бумаге.

От количества гемицеллюлоз в технической целлюлозе зависит скорость ее размола до требуемой степени помола, а также сомкнутость получаемой бумажной массы в бумажном листе. Однако для производства бумаги для печати содержание в целлюлозе большого количества гемицеллюлоз нежелательно. Чем жестче целлюлоза, тем больше в ней гемицеллюлоз и лигнина. В жесткой целлюлозе содержится 5–6% лигнина.

В производстве бумаги для печати жесткая целлюлоза мало применима. Обычно для тех бумаг, которые вырабатываются из небеленой целлюлозы, и в композиции с белой древесной массой используется целлюлоза средней жесткости. С точки зрения печатных свойств целлюлоза средней жесткости лучше жесткой.

1.3. МАКУЛАТУРА

Макулатурой называют бумагу, картон и изделия из них, которые в виде отходов производства или после применения могут быть снова переработаны и использованы для изготовления бумаги, картона и другой продукции [5]. Наряду с понятием «макулатура» в качестве синонимов встречаются термины «вторичное сырье» и «вторичное волокно». Макулатура применяется для повторного производства бумаги и картона и замены свежего волокна, хотя восполнение первичного волокнистого полуфабриката является не единственным способом утилизации макулатуры. С точки зрения терминологии вторичное сырье используют все производители, имеющие технологические потоки для переработки собственного брака [10]. Известно, что применение макулатуры позволяет существенно снизить удельный расход свежей воды и электроэнергии при производстве бумаги, поэтому экономическая целесообразность и экологические аспекты обуславливают развитие переработки макулатуры, ее сбор и повторное использование [8]. Согласно различным статистическим данным, доля применения макулатуры в мировом производстве бумаги и картона непрерывно возрастает. При этом увеличивается ассортимент выпускаемой продукции, в композиции которой используется макулатура.

Небезграничным является и уровень цикличности при повторном применении макулатуры, теоретически возможным считается повторное использование растительных волокон около 7–10 раз, после чего они становятся непригодными к дальнейшему применению в качестве волокнистого полуфабриката при производстве бумаги и картона.

С точки зрения своей классификации макулатурное сырье включает в себя 3 группы и 13 марок и характеризуется составом по волокну, источником поступления, способностью к роспуску, количеством и природой включений. Материалы, полученные из несортированной макулатуры, имеют более низкие физико-механические показатели, поэтому такую макулатуру производители перерабатывают неохотно.

Вторичные волокна отличаются от первичных волокон изначально более низкими бумагообразующими свойствами. Причем чем ниже марка макулатуры, тем хуже физико-механические

показатели готовой продукции. Снижение бумагообразующих свойств вторичных волокон объясняется уменьшением величины их удельной поверхности и содержания свободных гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей, что происходит при сушке и удалении воды. Поэтому при использовании в качестве исходного волокнистого сырья макулатуры для производства бумаги и картона особое внимание уделяется подбору вспомогательных химических веществ с целью получения высококачественной конечной продукции.

Особенности применения макулатуры в композиции бумаги [6]. Использование в композиции бумаги макулатуры из года в год все более затрудняется, так как среди легко перерабатываемой макулатуры попадает пропитанная меламиновой смолой, а также бумага, в композиции которой имеются синтетические волокна, и бумага, пропитанная различными химикатами и т. п. В настоящее время существует ряд технологических схем, по которым с успехом может быть переработана и подготовлена для выпуска печатных видов бумаги макулатура, получаемая из типографий с нанесенной печатью. Однако вопрос о полной очистке макулатуры от посторонних включений, таких как полиэтилен, синтетические волокна и т. п., остается открытым и в настоящее время.

Применение хорошо очищенной от типографской краски макулатуры в композиции бумаги для печати имеет большое значение, так как позволяет использовать громадный резерв волокнистых полуфабрикатов в производстве бумаги. Кроме того, введение в композицию мелких, хорошо разработанных волокон, полученных при переработке макулатуры, повышает однородность бумажного полотна и, прежде всего, улучшает просвет бумаги. Последнее объясняется тем, что мелкое волокно макулатуры распределяется равномерно в толще длинных целлюлозных волокон, создавая монолитную, более гладкую структуру бумажного листа. Такое бумажное полотно отличается высокими печатными свойствами.

Однако следует учитывать, что с введением в композицию бумаги волокон из макулатуры обычно снижаются механические свойства бумажного полотна, что может отрицательно сказаться не только при отделке бумаги, но и при печати на ротационных машинах.

1.4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Количество и ассортимент синтетических материалов, применяемых в композиции различных видов бумаги и картона, интенсивно растет. Появляются новые высокоэффективные синтетические материалы, придающие бумаге прочность в сухом и во влажном состоянии и специальные свойства.

В настоящее время на рынке существуют синтетические волокна короткой резки, специальным образом подготовленные для использования в целлюлозно-бумажной промышленности. Добавки синтетических волокон в композицию бумаги благоприятно сказываются на ее физико-механических характеристиках [11]. Параметры данных синтетических волокон сопоставимы с размерами волокон природной целлюлозы, что в значительной степени облегчает адаптацию синтетических волокон (нового волокнистого сырья) в потоке изготовления бумаги.

Наибольший интерес представляют полиамидные и полиэфирные волокна, предлагаемые на современном рынке под различными торговыми марками. Наряду с высокой механической прочностью и деформационной устойчивостью, синтетические волокна обладают биостойкостью, инертностью и эластичностью, что позволяет применять их в композиции бумаги с повышенной устойчивостью к износу.

Основные виды и свойства синтетических волокон и особенности их введения в композиции бумаги и картона приведены в разделе 2.

1.5. ДРЕВЕСНАЯ МАССА

Древесная масса представляет собой полуфабрикат, который получают механическим истиранием древесины до получения волокнистой массы. При этом химический состав волокон не изменяется, наряду с целлюлозой в них содержится лигнин. Поэтому получаемые волокна достаточно жесткие и плохо переплетаются. Бумага, изготовленная из волокон древесной массы, уступает бумаге из целлюлозы по механическим свойствам, обладает большей впитывающей способностью и меньшей гладкостью. Структура такой бумаги очень рыхлая и пористая. Кроме того, из-за содержания

лигнина она быстро желтеет. Достоинством древесной массы является более полное использование древесины. Выход полезного продукта при производстве древесной массы может достигать 98%. Свойства древесной массы зависят от способа изготовления и подготовки древесины. Говоря о качестве получаемой древесной массы, прежде всего имеют в виду однородность состава массы и количества длиноволокнистых частиц. Обычно в составе древесной массы имеются волокнистые частицы, грубые плохо перетертые частицы (щепа) и частички пыли. Выделяют несколько видов древесной массы: белую, бурую, термомеханическую и химическую термомеханическую [5].

Белая древесная масса [12] получается путем механического истирания (дефибрирования) древесных балансов в струе горячей воды с помощью каменных валов. Под действием тепла волокна пластифицируются, что облегчает перетирание. Состав белой древесной массы очень неоднороден. В ней содержатся волокнистые частицы длиной от 0,2 до 0,8 мм, мелкая щепа (нежелательный компонент для печатной бумаги), много пылевидных частиц и слизи. Из-за присутствия лигнина волокнистые частицы древесной массы жесткие и хрупкие, что делает поверхность бумаги шероховатой и плохо сомкнутой. Мелкие волокна способствуют уплотнению структуры и улучшают сомкнутость поверхности, однако прочность бумаги остается невысокой. Попадание грубой щепы в бумагу может вызвать обрыв бумажного полотна при печатании и способствовать более быстрому износу печатных форм. Поэтому грубая щепа должна быть удалена в процессе сортировки и очистки. Белая древесная масса годится для производства дешевой бумаги, не предназначенной для длительного срока службы, например газетной.

Буряя древесная масса [12] получается в результате истирания предварительно пропаренной древесины. Обработка древесины горячим паром при температуре около 150°C в течение нескольких часов способствует растворению содержащихся в волокне инкрустирующих веществ и смолы, что ведет к повышению пластичности и облегчает перетирание, но волокна при этом окрашиваются в коричневый цвет. Полученный полуфабрикат содержит больше длиноволокнистых и более пластичных волокон, что значительно улучшает механические свойства по сравнению с белой древесной массой. Однако ее использование для

производства печатной бумаги невозможно из-за бурой окраски, которую невозможно устранить операциями отбели. Бурую древесную массу применяют для производства переплетного и упаковочного картона.

Термомеханическая древесная масса [12] сочетает в себе достоинства белой и бурой древесных масс. Показатели, характеризующие ее механические свойства, не уступают показателям бурой древесной массы, и в то же время она имеет светлую окраску, как у белой. Способ получения термомеханической массы соединяет в себе достоинства процессов получения белой и бурой древесных масс. Пластифицирование древесины происходит под воздействием не горячего пара, а воды, нагретой до температуры 110°C, при давлении 10 атм в течение 6–8 ч. Волокна термомеханической массы достаточно пластичны и хорошо переплетаются, что обеспечивает получение довольно гладкой, плотной и прочной бумаги с хорошей белизной. Процесс отбели позволяет еще больше повысить белизну бумаги. Для некоторых видов бумаги термомеханическая масса способна почти полностью заменить целлюлозу. Однако присутствие в ее составе лигнина делает массу непригодной для изготовления бумаги, предназначенной для изданий длительного срока службы.

Химическая термомеханическая масса [12] по своим свойствам близка к термомеханической массе. Способ ее производства отличается тем, что для облегчения пластифицирования инкрустирующих веществ используются химические реагенты. Процесс производства химической термомеханической массы включает несколько этапов. Вначале в специальных котлах, загруженных древесиной, создают вакуум, под действием которого из нее удаляется вода. Обработку проводят на протяжении 30–40 мин. Удаление воды из древесины способствует лучшей пропитке химическим реагентом, в качестве которого наиболее часто применяют раствор сульфита натрия. Пропитку проводят при давлении пара до 15 атм в течение 4–6 ч. Под действием химических реагентов часть инкрустирующих веществ переходит в раствор. Кроме того, при этом частично вымывается лигнин. Затем древесина поступает в бассейн с водой и передается дальше на перетирацию. Область использования химической термомеханической массы аналогична области применения термомеханической массы.

Особенности использования древесной массы в композиции бумаги [6]. Древесная масса при введении ее в композицию бумаги улучшает ее печатные свойства и просвет, облегчает обезвоживание бумажного полотна на бумагоделательной машине. Степень помола древесной массы в зависимости от вида вырабатываемой бумаги составляет 65–72°ШР.

К недостаткам древесной массы относится способность ее в результате действия света и тепла желтеть и приобретать ломкость. Поэтому печатная бумага, содержащая в своей композиции древесную массу, быстро желтеет и становится ломкой. Белизна древесной массы колеблется в пределах 60–75% (в зависимости от вида перерабатываемой древесины). Беленую древесную массу используют для довольно широкого ассортимента бумаги для печати (типографская, писчая, иллюстрационная, бумага для многокрасочной печати и др., в том числе газетная).

1.6. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ И ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НИХ МАССОВЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

В настоящее время вырабатывается большое количество различных видов бумаги, которые обладают разнообразными свойствами. Все многочисленные свойства бумажной продукции подразделяют по ряду качественных признаков на следующие основные группы:

1) *структурно-размерные свойства* – формат, толщина, плотность, гладкость, разносторонность и др. – зависят от состава по волокну, степени помола, условий изготовления на машине; структура бумаги и картона влияет на их прочность, пористость, анизотропию свойств и другие показатели;

2) *композиционные свойства* – состав по волокну, наличие наполнителей и других компонентов; изменение композиции бумаги и картона позволяет в широких пределах изменять и их свойства;

3) *механические и упруго-пластические свойства* – сопротивление разрыву, излому, расслаиванию, истиранию, влагопрочность, жесткость, деформация при увлажнении, упругость и др.;

4) *оптические свойства* – цвет, белизна, лоск, оттенок, светопроницаемость, непрозрачность и др.;

5) *гидрофобные и гидрофильные свойства* – степень проклейки, впитывающая способность, гигроскопичность, влажность и др.;

6) *химические свойства* – наличие остатков кислот или щелочей, минеральных вкраплений, различных катионов и анионов;

7) *электрические свойства* – электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, число токопроводящих включений на 1 м и др.;

8) *печатные свойства* – структура поверхности, мягкость, взаимодействие с типографскими красками и др.;

9) *специальные свойства* – барьерные, жиро-, паро-, газо- и водопроницаемость, влагопрочность, термостойкость, долговечность, биостойкость и др.

Различные свойства бумаге или картону придают обычно следующими способами:

- подбором исходных полуфабрикатов, т. е. составлением композиции бумаги по виду и свойствам волокна;

- изменением параметров процессов производства бумаги (размола, отлива, прессования, сушки);

- введением в бумажную массу различных вспомогательных веществ (наполнителей, проклеивающих и связующих веществ, красителей, дефлокуляторов, полиэлектролитов и др.);

- отделкой и поверхностной обработкой бумаги (каландрированием, крепированием, тиснением, мелованием, пластификацией и пр.).

Ниже описаны методики определения основных показателей качества, характерных для массовых и специальных видов бумаги и картона [13–16].

1.6.1. Показатели качества древесного волокна

Существенное влияние на свойства бумаги и картона оказывает процесс размола, поэтому для его оценки определяют такие характеристики, как степень помола и средневзвешенная длина волокна.

Определение степени помола массы. Степень помола массы измеряется на аппарате СР-2 (рис. 1.1) и выражается в градусах Шоппер-Риглера (°ШР). Верхняя, снимающаяся часть прибора представляет собой цилиндр 1, дно которого изготовлено из одинарной миткалевой сетки № 40. Сетчатое дно цилиндра закрывается

клапаном 2, края которого обтянуты уплотняющим резиновым кольцом. Неподвижная нижняя часть аппарата выполнена в виде конуса 3, укрепленного на устойчивом штативе 4, и имеет два отверстия: центральное узкое 5 (диаметр 3,1 мм) и боковое широкое 6 (диаметр 12,5 мм). Отверстия расположены так, что вода, стекающая через слой массы и сетку из верхнего цилиндра, может уходить через боковое отверстие лишь тогда, когда скорость стекания ее больше, чем пропускная способность центрального отверстия.

Сетка прибора СР-2 должна находиться в строго горизонтальном положении, поэтому перед началом работы аппарат выравнивают по уровню, который вмонтирован в основание прибора. Сетка должна быть ровной, без прогибов, натянута и очищена от остатков волокон. Перед испытанием дно цилиндра закрывается коническим клапаном, который опускается в цилиндр с помощью маховичка с ручкой. Подъем клапана во время испытания производится нажатием рычажка, освобождающего маховичок.

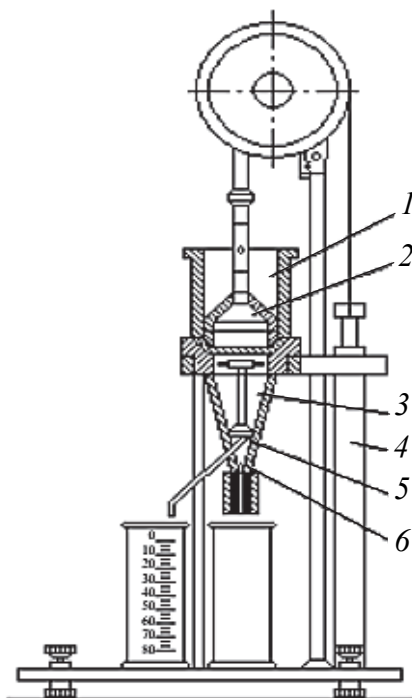


Рис. 1.1. Прибор СР-2

для определения степени помола:

- 1 – цилиндр с сеткой; 2 – клапан; 3 – конус; 4 – штатив;
5 – центральное отверстие; 6 – боковое отверстие

Для определения степени помола берут 2 г абсолютно сухого волокна. Например, при концентрации массы в ролле 1% такое количество абсолютно сухой целлюлозы содержится в 200 мл суспензии. Пробу помещают в мерный цилиндр и затем разбавляют водой до 1 л. Поскольку скорость водоотдачи волокнистой массы в сильной степени зависит от вязкости воды, степень помола необходимо определять при температуре воды в пробе 20°C. Повышение температуры на 1°C снижает степень помола на 0,46°ШР.

Хорошо перемешав массу путем переливания из одной кружки в другую, ее выливают в цилиндр аппарата, сетка которого закрыта клапаном. Затем поднимают клапан, масса обезвоживается на сетке, а вода поступает в нижнюю часть прибора. Жирная масса отдает воду медленно, и почти вся вода успевает уйти через центральную вертикальную трубу с узким отверстием. Садкая масса быстро отдает воду, она не успевает пройти через узкое отверстие центральной трубки и, наполнив коническую часть воронки, уходит через широкую боковую трубку. Дождавшись окончания спуска воды через боковую сливную трубу, по мензурке со шкалой отмеряют уровень наполнения, величина которого будет равняться степени помола.

Определение следует проводить в двух параллельных пробах. По окончании работы сетку аппарата необходимо тщательно промыть.

Определение средневзвешенной длины волокна выполняют на аппарате Иванова (рис. 1.2). Прибор состоит из воронкообразного сосуда 1 с нижним отверстием диаметром 40 мм, закрываемым откидным клапаном 2. Между конической и цилиндрической частями воронки помещается проволочное горизонтально установленное кольцо, на которое ставится рамка 3 – основной рабочий орган прибора. Рамка представляет собой решетку, набранную из тонких металлических лезвий обтекаемой формы и имеющую стержень с крючком, с помощью которого она может взвешиваться на рычажных весах 5.

Размер нормальной рамки составляет 100×100 мм, расстояние между лезвиями – 10 мм. Для облегчения стока воды рамке придана форма двускатной кровли. Перед началом определения взвешивают сухую рамку на рычажных весах. Для анализа берут 6 г абсолютно сухого волокна (300 мл приготовленной волокнистой суспензии), разбавляют 2 л воды и после тщательного перемешивания

выливают в сосуд при закрытом клапане. Затем в сосуд устанавливают рамку и открывают клапан. Волокнистую массу спускают в кружку 4, а рамку вместе с волокнами, которые задержались на линейках, выдерживают 3 мин, переносят на сухой лист фильтровальной бумаги и выдерживают 1 мин, меняя через 30 с местоположение рамки. Затем ее взвешивают на рычажных весах.

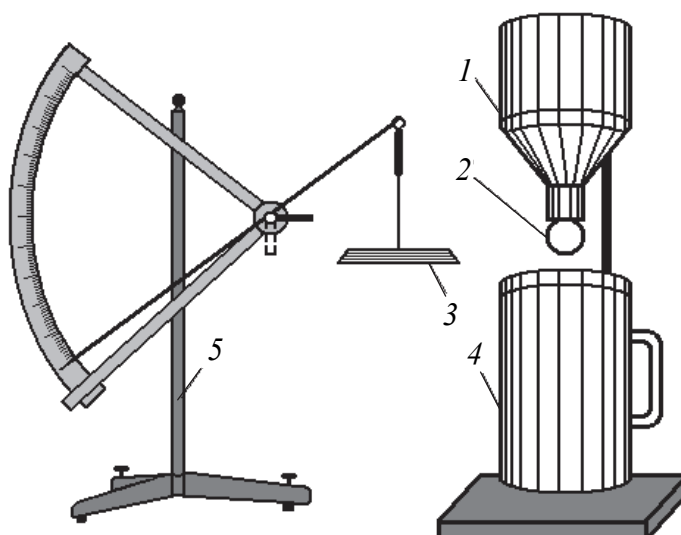


Рис. 1.2. Прибор Иванова для определения средневзвешенной длины волокон:
1 – воронкообразный сосуд; 2 – откидной клапан;
3 – рамка; 4 – кружка; 5 – рычажные весы

Вес сырых волокон, выраженный в дециграммах, дает весовой показатель, который характеризует длину волокна. По таблице этот весовой показатель переводится в средневзвешенную длину волокна.

Таблица перевода весового показателя в средневзвешенную длину волокна

Весовой показатель, дг	Длина волокна, мм	Весовой показатель, дг	Длина волокна, мм
8	0,5	44	1,1
14	0,6	52	1,2
21	0,7	56	1,3
26	0,8	62	1,4
32	0,9	67	1,5
38	1,0	73	1,6

Весовой показатель, дг	Длина волокна, мм	Весовой показатель, дг	Длина волокна, мм
79	1,7	112	2,2
84	1,8	124	2,3
90	1,9	140	2,4
97	2,0	167	2,5
104	2,1		

Более точно средневзвешенную длину волокна бумажной массы можно определить микроскопическим методом.

1.6.2. Показатели, характеризующие структуру бумаги (картона)

Подготовка образцов бумаги и картона к испытаниям. Для получения воспроизводимых результатов перед испытанием образцы бумаги подвергают кондиционированию в стандартных условиях, так как показатели бумаги сильно меняются в зависимости от ее равновесной влажности. Согласно ГОСТ 13523–78, кондиционирование и последующее испытание образцов должны проводиться в одном из трех указанных ниже режимов:

- 1) относительная влажность воздуха $(50 \pm 2)\%$, температура $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- 2) относительная влажность воздуха $(65 \pm 2)\%$, температура $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- 3) относительная влажность воздуха $(65 \pm 2)\%$, температура $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Режим кондиционирования указывается в стандартах на продукцию, но чаще всего предусматривается первый режим.

В помещении, где проводят испытания бумаги, должен быть установлен кондиционер для автоматического поддержания заданных параметров воздуха. Контроль относительной влажности воздуха ведется с помощью гигрометров или психрометров.

В лаборатории для предварительного кондиционирования образцов используют эксикаторы. Заливая в эксикатор серную кислоту плотностью $1,206 \text{ г/см}^3$, получают в его воздушном пространстве при температуре 23°C относительную влажность, равную 50%. При кондиционировании образцов в эксикаторе необходимо следить, чтобы серная кислота не попала на бумагу, так как

образцы в этом случае разрушатся. Время кондиционирования образцов должно составлять не менее 2 ч.

Определение продольного и поперечного направлений (ГОСТ 7585–74). В бумажном листе, изготовленном на бумагоделательной машине, различают два направления, которые обуславливают физико-механические свойства: продольное (машинное), совпадающее с направлением движения бумажного полотна на машине, и поперечное, перпендикулярное продольному.

Определить продольное и поперечное направления в бумаге можно следующим образом. Из испытываемого листа бумаги при помощи ножа по двум взаимно перпендикулярным направлениям вырезают две полоски бумаги размером 200×15 мм, складывают их вместе и зажимают с одного конца пальцами (рис. 1.3).

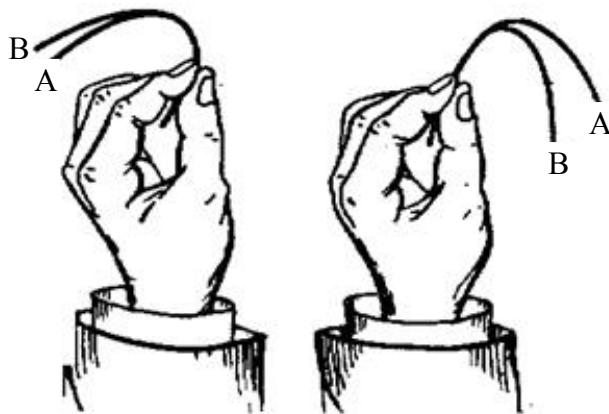


Рис. 1.3. Определение машинного и поперечного направлений в бумаге

Полоски прогнутся, а свободные концы их будут или лежать один на другом, или расходиться. Продольному (машинному) направлению в первом случае будет соответствовать нижняя полоска (А), а во втором – верхняя (А), и, наоборот, поперечному направлению в первом случае – верхняя полоска (В), во втором – нижняя (В).

Продольное и поперечное направления должны быть определены для каждого листа испытываемой бумаги и помечены стрелками.

Определение массы 1 м² (ГОСТ 13199–88). Масса 1 м² является важнейшим нормируемым показателем бумаги. Под массой 1 м² бумаги понимают ее массу в граммах, отнесенную к единице площади в квадратных метрах. По массе 1 м² рассчитывают расход бумаги на печать издания.

Определение массы 1 м² бумаги основано на взвешивании анализируемого образца бумаги определенного размера с последующим пересчетом полученного значения на массу 1 м². Результаты определения выражают в граммах.

Определение толщины (ГОСТ 27015–86). Толщину бумаги определяют при помощи толщиномера бумаги и картона ТБК-Т в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. При этом удельное давление измерительного прибора на бумагу составляет 0,1 МПа при величине измеряемой площади 2 см².

Результат выражают в миллиметрах как среднее арифметическое десяти определений.

Определение плотности (ГОСТ 27015–86). Плотность бумаги ρ , кг/м³, рассчитывают по следующей формуле:

$$\rho = 10^5 \frac{g}{h \cdot 3,14}, \quad (1.1)$$

где g – масса 1 м², г; h – толщина бумаги, мм.

Плотность печатной бумаги колеблется от 0,56 до 1,50 г/см³. Этот показатель косвенно связан с пористостью материала, а следовательно, с впитывающей способностью. Плотность бумаги зависит от степени переплетения волокон и операций отделки бумаги.

Пухлость бумаги, или удельный объем, – это величина, обратная плотности, т. е. отношение объема бумажного листа к его массе. Показатель пухлости часто используется иностранными производителями бумаги вместо плотности. Пухлость бумаги изменяется от 0,6 до 2,0 см³/г.

Определение влажности (ГОСТ 50316–92). Влажность бумаги обычно определяют высушиванием навески в сушильном шкафу при температуре 100–105°C до постоянной массы. В бюкс с притертой крышкой, предварительно высушенный до постоянной массы, помещают около 2 г бумаги и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Открытый бюкс и крышку устанавливают в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при (105 ± 2)°C. Первую сушку проводят не менее 0,5 ч.

По окончании сушки бюкс закрывают крышкой, помещают в эксикатор для охлаждения до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Масса считается постоянной, если после повторного высушивания в течение 0,5 ч разность масс при взвешивании не будет превышать 0,1% от первоначальной навески.

Влажность бумаги W , %, вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} 100, \quad (1.2)$$

где m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г; m – масса пустого бюкса, г.

Для быстрого приближенного определения влажности неклеенных видов бумаги и целлюлозной папки используют также электровлагомер.

Определение зольности (ГОСТ 7629–93). Навеску бумаги около 2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, нарезают на небольшие полоски и помещают в прокаленный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, затем ее обугливают в муфельной печи при температуре $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$. Обугливание можно производить на электрической плитке под тягой. Следует избегать воспламенения бумаги в процессе обугливания, так как это ведет к потере золы. Тигель с обугленной бумагой прокаливают в муфельной печи при температуре $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Вынутый из муфеля тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры, а затем взвешивают с точностью до 0,0002 г. После взвешивания тигель вновь помещают в муфель для контрольного прокаливания на 30–40 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В случае необходимости контрольные прокаливания продолжают до получения постоянной массы золы, т. е. разница между результатами двух последующих взвешиваний должна составлять не более 0,5 мг. При определении зольности на отдельном образце параллельно определяют влажность бумаги.

Массовую долю золы в процентах к абсолютно сухой бумаге рассчитывают по следующей формуле:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{mW} 100, \quad (1.3)$$

где m_2 – масса прокаленного тигля с золой, г; m_1 – масса прокаленного тигля, г; m – навеска воздушно-сухой бумаги, г; W – влажность бумаги, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений с точностью: до 0,01% при зольности до 1%, до 0,1% при зольности от 1 до 10%, до 1% при зольности свыше 10%.

1.6.3. Механические свойства бумаги (картона)

Одним из основных свойств многих видов бумаги является механическая прочность, которая для каждого вида бумаги регламентируется стандартом. На прочность бумаги оказывают влияние большое количество переменных факторов, в том числе прочность и длина исходных волокон, структура листа, которая обуславливается степенью и характером переплетения волокон между собой, степенью уплотнения; наличие в бумаге веществ неволоконистого характера, которые могут увеличивать или уменьшать прочность бумажного полотна.

Ниже приведены основные методы, принятые для определения механической прочности бумаги.

Определение сопротивления разрыву (ГОСТ 13525.1–79). Сопротивление разрыву – это характеристика прочности бумаги при растяжении, которая представлена двумя показателями: разрушающим усилием F и разрывной длиной R .

Разрушающее усилие при испытании образцов бумаги определяют по стандартной методике на динамометре РМБ-30-2М.

Для испытаний нарезают образцы бумаги шириной $(15,0 \pm 0,1)$ мм. Длина образцов зависит от требуемого расстояния между зажимами. Например, при расстоянии 100 мм длина полосок бумаги с учетом припуска для закрепления в зажимах должна быть 140–160 мм.

Испытания выполняют в следующей последовательности. На маятнике машины устанавливают груз, при котором значение разрушающего усилия при испытании образцов должно быть не ниже 10% предельного значения шкалы. Ручку тумблера переводят в положение «ВКЛ», при этом загорается сигнальная лампа. Закрепляют в зажимах испытуемый образец, причем полоску бумаги сначала вставляют в верхний зажим, затем в нижний. Образец должен быть закреплен ровно, без перекосов, в слегка натянутом положении. Освобождают верхний зажим и маятник усилия. Нажимают кнопку «ВНИЗ». При этом зажим начинает двигаться вниз и происходит нагружение образца. В момент разрыва образца нижний зажим автоматически останавливается, а положение маятника фиксируется храповиком. Испытание можно считать выполненным правильно, если полоска разорвалась не ближе 1 см от зажимов.

Записывают показание прибора по шкале разрывного усилия. При нажатии кнопки «ВВЕРХ» нижний зажим возвращается в

исходное положение. Придерживая маятник, нажимают на храповики, возвращают его в исходное положение и фиксируют. При помощи винта стабилизируют положение верхнего зажима.

Срезают куски разорванной полоски у самых оснований зажимов и взвешивают с точностью до 0,001 г. Затем ослабляют верхний и нижний зажимы и вынимают оставшиеся концы полоски.

Разрушающее усилие F , кгс (Н), определяют как среднее арифметическое результатов десяти измерений в машинном или поперечном направлении либо как среднее арифметическое измерений в обоих направлениях и выражают в ньютонах или килограмм-силе (Н (кгс)).

Разрывная длина R , м, – это расчетная длина полоски бумаги определенной ширины, которая, будучи подвешена за один конец, разорвется под действием собственного веса. Разрывная длина характеризует прочность структуры бумаги. Все факторы, улучшающие переплетение и скрепление волокон в бумаге, увеличивают разрывную длину. Разрывную длину рассчитывают по формуле

$$R = \frac{P_{\text{сух}} l}{m}, \quad (1.4)$$

где $P_{\text{сух}}$ – разрушающее усилие в сухом состоянии, Н (кгс); l – расстояние между зажимами разрывной машины, мм; m – масса образца между зажимами, г.

Влагопрочность P , %, – способность бумаги сохранять прочность во влажном состоянии. Влагопрочность находят по следующей формуле:

$$P = \frac{P_{\text{вл}}}{P_{\text{сух}}} 100, \quad (1.5)$$

где $P_{\text{вл}}$ – разрушающее усилие во влажном состоянии, Н; $P_{\text{сух}}$ – разрушающее усилие в сухом состоянии, Н.

Определение удлинения при растяжении (ГОСТ 13525.1–79). Удлинение бумаги до разрыва, или ее растяжимость, характеризует способность бумаги растягиваться под нагрузкой без разрыва. На практике бумага испытывает обычно меньшие, чем разрушающее усилие, нагрузки. Иногда в практических условиях более пригодной оказывается бумага, имеющая небольшую прочность при разрыве, но обладающая высокой степенью удлинения.

Повышенной способностью растягиваться должны обладать мешочная и упаковочные виды бумаги, парафинированная бумага для автоматической заправки конфет и др.

На показатель относительного удлинения бумаги оказывают значительное влияние длина волокон, их гибкость, межволоконные силы связи и влажность.

Удлинение при растяжении определяется на аппарате РМБ-30-2М одновременно с испытанием бумаги на сопротивление разрыву. Отсчет удлинения в процентах при расстоянии между зажимами 180 мм снимают со шкалы по положению стрелки. Результаты округляют до 0,02%. При других расстояниях между зажимами относительное удлинение $I_{\text{отн}}$, %, вычисляют по следующей формуле:

$$I_{\text{отн}} = \frac{\Delta l}{l_0} 100, \quad (1.6)$$

где Δl – среднее значение удлинения для всех испытанных образцов, мм; l_0 – исходная длина рабочей части образца (расстояние между зажимами), мм.

Сопротивление на излом (ГОСТ 13525.2–80). Прочность на излом характеризуется количеством двойных перегибов, которые выдерживает бумага до разрушения. Этот показатель зависит от длины волокон, из которых образована бумага, их прочности, гибкости и сил связи между волокнами. Поэтому наиболее высоким сопротивлением излому обладает бумага, состоящая из длинных, прочных, гибких и прочно связанных между собой волокон. Также значение этого показателя зависит от направления волокон в бумажном листе: в машинном направлении прочность на излом больше, чем в поперечном. Способность бумаги выдерживать многократные перегибы обусловлена ее пористой структурой.

Определение сопротивления излому производится на приборах И-1-2, И-2-1 (рис. 1.4).

Перед началом испытания аппарат устанавливают в нулевое положение. Для этого запирают колесо, поворачивая выключатель 8 от себя и осторожно вращая колесо ручкой 7 до застопоривания. Приподнимают вверх головки штифтов 3 для ослабления пружин и устанавливают стрелки счетчика 6 на «0».

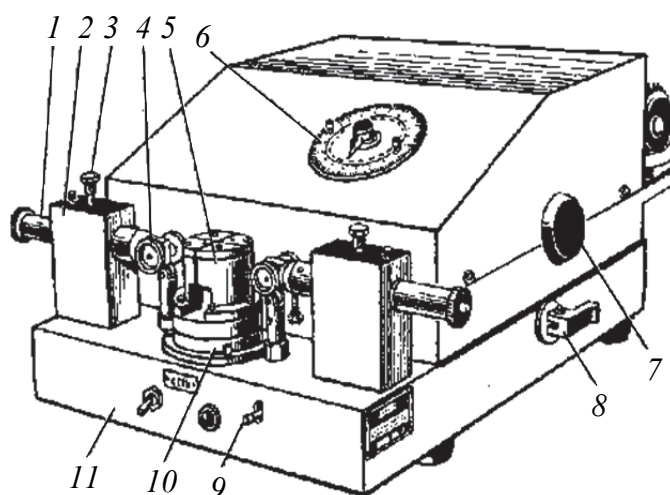


Рис. 1.4. Аппарат И-1-2 для определения сопротивления бумаги излому:

- 1 – патроны со спиральными пружинами; 2 – колонны;
 3 – штифты; 4 – зажимы; 5 – приспособление для изгиба бумаги; 6 – счетчик числа оборотов;
 7 – ручка для вращения колеса; 8 – выключатель;
 9 – рычаг; 10 – подставка; 11 – станина

Нарезают по 10 образцов испытуемой бумаги в машинном и поперечном направлениях шириной $(15,0 \pm 0,1)$ мм и длиной $(100,0 \pm 0,1)$ мм (к прибору прилагается специальный шаблон). Все образцы перед испытанием подвергают кондиционированию, испытания проводят в комнате со стандартными параметрами воздуха (температура, относительная влажность), так как сопротивление бумаги излому особенно чувствительно к равновесной влажности испытуемой бумаги.

Испытуемую полоску бумаги помещают в прорезь механизма изгиба и закрепляют ее концы в зажимах 4 винтами. Провисание и перекося образца не допускаются. Одновременно отводят в стороны левый и правый патроны 1. При этом натягиваются пружины и полоска бумаги находится под натяжением 10 Н. Подключают счетчик 6 к валу колеса, поднимая рычаг 9 вверх, при этом автоматически включается электродвигатель. После разрыва образца счетчик автоматически отключается независимо от дальнейшего вращения колеса. Записывают показания счетчика, запирают колесо при помощи выключателя, ослабляют пружины, вынимают разорванный образец. Далее испытания продолжают в описанной последовательности.

Результаты испытаний образцов, выскользнувших из зажима или разорвавшихся не по линии изгиба, не учитывают. Число двойных перегибов определяют с точностью до 1 и подсчитывают для каждого направления отдельно. Результаты испытаний выражают или средним арифметическим ряда полученных значений, или медианой – срединным значением ряда чисел двойных перегибов, расположенных в возрастающем или убывающем порядке. Для десятичленного ряда медиана будет равна полусумме пятого и шестого членов ряда. Полученный результат округляют до 1 при числе двойных перегибов от 1 до 100, до 10 при числе двойных перегибов от 101 до 1000 и до 100 при числе двойных перегибов свыше 1000.

1.6.4. Показатели, характеризующие взаимодействие бумаги (картона) с жидкостями

Определение капиллярной впитываемости (ГОСТ 12602–93).

Капиллярная впитываемость бумаги – это свойство бумаги поднимать по своим капиллярам воду или водные растворы. Она определяется путем измерения высоты подъема воды или другой жидкости по капиллярным полоскам бумаги, подвешенных вертикально и опущенных в жидкость одним концом. Испытания проводят при температуре воды 20°C. Испытанию подвергают полоску бумаги шириной 15 мм и длиной около 20 см. При получении образца бумаги меньшего размера берут образец максимально возможной длины.

Аппарат для определения капиллярной впитываемости бумаги (рис. 1.5) состоит из ванны 1, расположенной на горизонтальной подставке, имеющей установочный винт 7, и штатива 4. На штативе находится подвижная поперечная планка 5, перемещающаяся вверх и вниз и фиксируемая винтом 3 в любом положении. К планке прикреплены вертикальные линейки 2 с делениями в миллиметрах. Рядом с ними имеются зажимы 6 для закрепления полосок бумаги. Деления на линейках нанесены снизу вверх, нуль совпадает с нижним концом линейки, который обычно имеет заостренную форму.

Для проведения испытаний металлическую ванну наполняют дистиллированной водой температурой 20°C до уровня, при котором при опускании поперечной планки до самого низкого положения

вертикальные линейки своими концами коснутся поверхности воды. С того момента отмечают время и по истечении определенного промежутка (обычно 10 мин) отсчитывают по линейкам высоту поднятия воды. Результаты заносят в таблицу и рассчитывают капиллярную впитываемость бумаги как среднее арифметическое всех определений в машинном и поперечном направлениях.

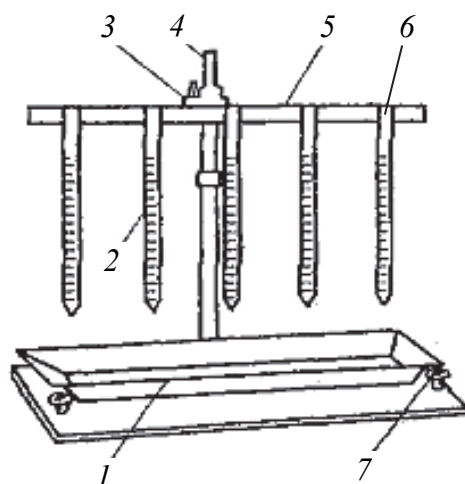


Рис. 1.5. Аппарат для определения капиллярной впитываемости бумаги:

1 – ванна; 2 – линейки; 3 – винт;
4 – штатив; 5 – подвижная планка;
6 – зажимы; 7 – установочный винт

Капиллярная впитываемость зависит от природы волокна и его химического состава, от степени помола массы, от наличия проклеивающих веществ, наполнителей, от режимов прессования, сушки и отделки бумаги.

Определение впитываемости при одностороннем смачивании (метод Кобба) (ГОСТ 12605–97). Метод заключается в определении массы воды в граммах, поглощенной поверхностью бумаги или картона при смачивании одной стороны образца при определенных условиях в течение установленного времени, по разности взвешивания до и после смачивания.

Из образца бумаги или картона вырезают круг диаметром 125 мм и взвешивают его на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Затем образец помещают на основание испытуемой стороной к воде. Цилиндр шлифованным торцом ставят на испытуемый образец и плотно зажимают, чтобы предотвратить просачивание воды

между цилиндром и испытуемым образцом. В сосуд прибора наливают 100 см³ воды и включают секундомер. Высота столба воды должна быть 10 мм. Для каждого испытания используют новую воду.

Продолжительность испытания определяют как время между моментом контакта воды с образцом и началом удаления избытка воды бумагой для промокания. Продолжительность контакта с водой выбирают в зависимости от впитываемости бумаги и картона. Время испытания может быть 10, 30, 60, 120, 300 и 1800 с. Сразу после промокания образец складывают мокрой стороной вовнутрь и взвешивают, чтобы предотвратить потерю влаги за счет испарения.

Поверхностную впитываемость воды при одностороннем смачивании Кобб_x , г/м², вычисляют по формуле

$$\text{Кобб}_x = \frac{10^4 (m_2 - m_1)}{S}, \quad (1.7)$$

где m_2 – масса образца после испытания, г; m_1 – масса образца до испытания, г; S – площадь испытуемой поверхности образца, см².

За результат принимают среднее арифметическое трех параллельных определений.

1.6.5. Показатели, характеризующие качество поверхности бумаги (картона)

Определение шероховатости (гладкости) (ГОСТ 30115–95).

Шероховатость – это неровность поверхности, которая определяется по расходу воздуха, проходящего между кромкой металлического кольца и поверхностью испытуемого образца при определенном давлении в заданных условиях.

Рост скорости прохождения воздуха соответствует увеличению шероховатости испытуемой поверхности бумаги и картона. Для определения этого свойства используют метод испытания по Бендсену. Выражается шероховатость в миллилитрах в минуту.

Гладкость – это ровность поверхности, которая определяется по продолжительности прохождения определенного объема воздуха между поверхностью испытуемого образца и поверхностью стеклянной полированной пластинки при определенных условиях.

Увеличение продолжительности прохождения установленного объема воздуха соответствует повышению гладкости испытуемой

поверхности бумаги и картона. Для определения этого свойства используется метод Бекка. Выражается гладкость в секундах.

Каждый применяемый прибор должен отвечать следующим основным требованиям:

- скорость потока воздуха (расход) должна измеряться с погрешностью $\pm 5\%$ номинального значения;
- объем воздуха должен определяться с погрешностью $\pm 2\%$ измеряемого значения и/или время (продолжительность прохождения воздуха) должно измеряться с погрешностью $\pm 1\%$ измеряемого значения.

К методике испытания предъявляются следующие требования:

- 1) установить прибор на ровной поверхности;
- 2) предохранять прибор от вибрации;
- 3) точно установить перепад давления, создаваемого на прижимном кольце;
- 4) обеспечить герметичность прибора;
- 5) откалибровать устройство для измерения объема воздуха;
- 6) создать условия для стабильной работы устройства, регулирующего поток воздуха непосредственно перед измерением и в процессе измерения;
- 7) обеспечить плавное опускание прижимного кольца на испытуемый образец.

Рассчитывают среднее арифметическое значение десяти определений отдельно для каждой стороны образца.

Определение стойкости поверхности к выщипыванию (ГОСТ 55083–2012). Специфическим показателем для печатных видов бумаги является стойкость поверхности к выщипыванию, которая определяется по методу Деннисона. Он основан на использовании восковых тест-пробников Деннисона (рис. 1.6).

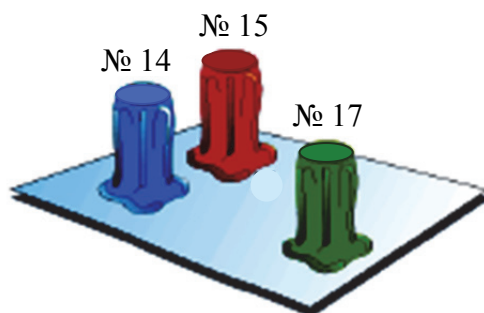


Рис. 1.6. Определение стойкости поверхности к выщипыванию

Стандарты Деннисона представляют собой набор восковых палочек с различной степенью клейкости. Каждый стандарт имеет рабочую поверхность площадью 18×18 мм и отличается от других собственным номером и цветом. При проведении испытания подходящий стандарт разогревается над спиртовой горелкой и прижимается к поверхности испытуемого участка образца с использованием деревянной подставки с отверстием. После охлаждения стандарт вертикально отрывается от образца, а поверхность подвергается осмотру. Более стойкие образцы испытываются стандартами с более высокими номерами.

Определение белизны (ГОСТ 30113–94). Белизна – это процент света, отраженного от поверхности при длине волны 457 нм. Определение проводят на фотометрах, позволяющих измерять коэффициент отражения света. Показатель выражается в процентах или единицах белого, в качестве эталона служит сульфат бария.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Основные источники сырья для получения волокнистых полуфабрикатов.
2. Виды целлюлозы, способы получения, свойства.
3. Особенности применения целлюлозы в композиции бумаги.
4. Макулатура и особенности ее использования в композиции бумаги.
5. Виды древесной массы, способы их получения.
6. Особенности применения различных видов древесной массы в композиции бумаги.
7. Основные группы свойств бумажной продукции.
8. Показатели, характеризующие структуру бумаги, и методики их определения.
9. Механические свойства бумаги и методики их определения.
10. Показатели, характеризующие взаимодействие бумаги с жидкостями, и методики их определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.

2. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 562 с.
3. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 414 с.
4. Колесников, В. Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2004. – 274 с.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002– . – Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2: Производство полуфабрикатов / Э. Л. Аким [и др.]. – 2003. – 633 с.
6. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002– . – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. И. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.
7. Черная, Н. В. Технология сульфитной и сульфатной целлюлозы: учеб.-метод. пособие / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович, П. А. Чубис. – Минск: БГТУ, 2011. – 189 с.
8. Оценка воздействия на окружающую среду и экологическая экспертиза: пособие / И. В. Войтов [и др.]. – Минск: БГТУ, 2018. – 209 с.
9. Черная, Н. В. Технология производства сульфитной целлюлозы: учеб. пособие / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2012. – 351 с.
10. Ванчаков, М. В. Технология и оборудование для переработки макулатуры: учеб. пособие: в 2 ч. / М. В. Ванчаков, А. В. Кулешов, Г. Н. Коновалова. – СПб.: ГТУРП, 2010. – Ч. 1. – 98 с.
11. Гутман, Б. Б. Бумага с синтетическими волокнами / Б. Б. Гутман, Л. Н. Янченко, Л. И. Гуревич. – М.: Лесная пром-сть, 1971. – 184 с.
12. Соловьева, Т. В. Производство древесной массы / Т. В. Соловьева. – Минск: БГТУ, 2004. – 168 с.
13. Практикум по технологии бумаги: учеб. пособие / А. В. Гурьев [и др.]; под ред. В. И. Комарова. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2001. – 112 с.
14. Черная, Н. В. Технология бумаги и картона: испытание бумаги и картона: учеб.-метод. пособие / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович, А. А. Губарев. – Минск: БГТУ, 2014. – 204 с.
15. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1986. – 614 с.
16. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 136 с.



СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Ускоренное развитие науки и техники требует создания новых видов бумаги, обладающих рядом ценных свойств. К таким свойствам относятся: стойкость в агрессивных средах, термостойкость, высокая механическая прочность, низкая степень деформации, биостойкость и т. д. Все перечисленные свойства бумаги могут быть достигнуты в результате применения различных синтетических волокон для ее изготовления. Такая бумага необходима для многих целей, в особенности для современной ракетной и авиационной техники, атомной, электротехнической, химической и полиграфической промышленности [1].

Синтетические волокна получают из синтезированных высокомолекулярных соединений, химический состав и строение которых можно изменять в широких пределах. Это позволяет создавать волокна с широким спектром физико-химических свойств, определяющих соответственно требуемый технический уровень свойств изготавливаемых из них композиционных материалов.

Синтетические волокна получают формованием из расплава или раствора волокнообразующих полимеров путем пропускания их через фильеры и последующего осаждения (отверждения) и вытягивания.

Введение в композицию бумаги синтетических волокон при условии частичной замены растительных (целлюлозных) волокон дает возможность придать материалу новые технические свойства, не достижимые при использовании только растительных волокон. Видом этих волокон, содержанием их в бумажной массе, типом связующего и его количеством обусловлены физико-механические

свойства, которые приобретает бумага [2]. Одним из качеств бумаги, содержащей синтетические волокна, является ее влагопрочность, которая может достигать до 100%. В соответствии с прочностью волокон наибольшей прочностью обладает бумага, изготовленная из полиамидных волокон, наименьшей – из полиакрилонитрильных. Промежуточное положение занимает бумага из полиэфирных волокон.

2.2. ВИДЫ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

К синтетическим относятся волокна, полученные из синтетических полимеров [3].

Гетероцепными называются волокна, полученные из полимеров, макромолекулы которых кроме атомов углерода содержат в основной цепи другие элементы (например, кислород, азот, серу).

Карбоцепными называются волокна, полученные из полимеров, у которых основные цепи макромолекул построены только из атомов углерода.

Свойства синтетических волокон. Исходя из особенностей получения и строения химических волокон разработана система методов оценки их свойств [4].

Химическое волокно, как правило, представляет собой одиночное волокно, которое образуется из струйки растворенного или расплавленного полимера, вытекающего из одного отверстия фильеры. Волокна выпускаются либо в виде моноволокна, или одиночного волокна большой длины («непрерывного»), либо в виде штапельного волокна – коротких отрезков одиночных тонких волокон. В производстве бумаги в основном используются штапельные волокна.

К основным свойствам волокон, влияющим на процесс производства бумаги и ее характеристики, относятся следующие:

- толщина волокна;
- плотность;
- прочность при разрыве;
- удлинение;
- модуль упругости при растяжении (модуль Юнга);

- устойчивость к изгибам, или гибкость волокна;
- стойкость к действию повышенных температур;
- стойкость к действию агрессивных веществ и микроорганизмов.

Следует отметить, что волокна могут отличаться по форме поперечного сечения (круглые, вытянутые, гантелеобразные и т. д.), по структуре (однородные плотные, полые, бикомпонентные – ядро-оболочка из разных по свойствам полимеров), по структуре поверхности (пористые, фибриллированные) и т. п.

В соответствии со специфической геометрией волокон в текстильной промышленности создана своеобразная система мер, относящаяся к толщине волокна.

Толщина волокна является одним из важнейших показателей, характеризующих волокно. Толщину волокон оценивают с помощью различных показателей: диаметра поперечного сечения волокна (мкм, мм), площади поперечного сечения (мкм², мм²), но в большинстве случаев применяется система тексов и номера.

Метрический номер волокна N определяется числом метров, заключающихся в одном грамме волокна. Чем выше номер волокна, тем оно тоньше и легче.

Более современная мера толщины волокон, принятая в стандартах многих стран, в том числе отечественных, это **текс**, соответствующий массе (в граммах) 1000 м волокна.

При весовой системе оценки толщины используют и другие единицы измерения, например денье, греке. *Денье* характеризует вес в граммах 9000 м волокна, *греке* – 10 000 м.

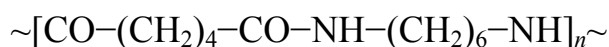
Виды синтетических волокон. В литературе по текстильным химическим волокнам имеется большое количество данных разных авторов о свойствах синтетических волокон, полученных в разных условиях [5–9]. Наибольшее практическое применение нашли следующие виды волокон: полиамидные, полиэфирные, поливинилспиртовые, полиолефиновые, полипропиленовые, поливинилхлоридные и полиакрилонитрильные [8].

Полиамидные алифатические волокна были впервые получены в США из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. В ФРГ и СССР независимо друг от друга было получено полиамидное волокно из лактама капроновой кислоты (сокращенно – капролактама), имеющее следующую формулу: $\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$. Промыш-

ленные способы производства капролактама основаны на использовании в качестве исходного сырья фенола, бензола, циклогексана или толуола.

Волокно капрон полупрозрачно, обладает сравнительно невысокой плотностью (1,14 г/см³). Температура плавления – 215°C, размягчения – 170°C. Капрон устойчив к действию щелочей и разбавленных кислот, неустойчив к действию окислителей, отбеливающих хлорсодержащих веществ. Имеет невысокую светостойкость.

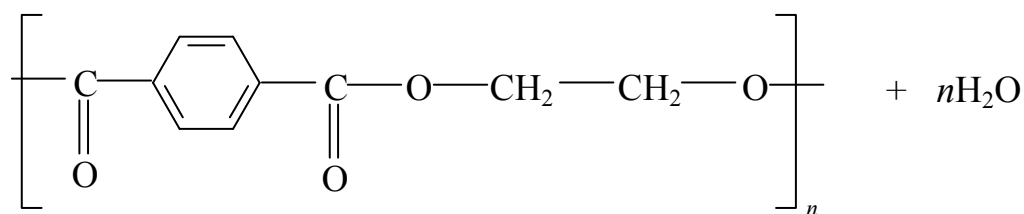
Аналогичны капрону по свойствам и полиамидные волокна анид и нейлон 66, макромолекула которых может быть представлена в виде



Полиамидные волокна при некоторых существующих различиях между собой обладают общими свойствами: высокой прочностью, достаточной устойчивостью к действию многих химических веществ и микроорганизмов, устойчивостью к многократным деформациям. В основном применяются в текстильной промышленности, для производства рыболовных сетей, приводных ремней и т. п. Могут использоваться для изготовления бумаги и нетканых материалов, когда свойства волокна отвечают требованиям к материалам на их основе. Например, полиамидные волокна теряют электроизоляционные свойства в условиях влажного воздуха, так как поглощают 5–6% влаги.

Полиэфирные волокна занимают второе место по объему выпуска после полиамидных волокон.

Синтетические полиэфиры образуются в результате поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями или их производными. Отечественное полиэфирное волокно – лавсан. Получается оно поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем. Схема строения образующейся макромолекулы приведена ниже:

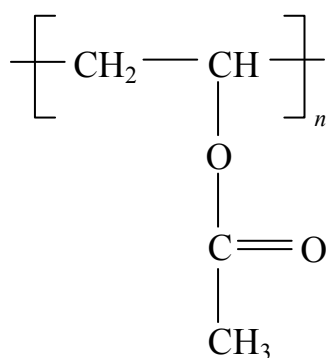


Полиэфирное волокно имеет высокую гидрофобность, оно поглощает 0,4% влаги. Полиэфирные волокна отличаются от других синтетических волокон высокой термостабильностью, рекомендуемая температура длительной эксплуатации для волокна лавсан составляет до 175°C. Волокна обладают высокой устойчивостью к действию органических и минеральных кислот, в частности плавиковой и фосфорной. Большинство органических растворителей на полиэфирные волокна не действуют, в некоторых растворителях они растворяются при нагревании. Полиэфирные волокна более устойчивы по сравнению с полиамидными волокнами к действию окислителей, ультрафиолетового облучения.

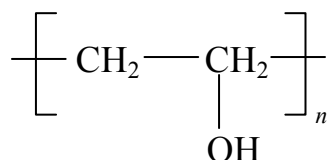
Волокно лавсан имеет плотность 1,38 г/см³, температуру плавления – 262–264°C и обладает высокими диэлектрическими свойствами. Полиэфирное волокно лавсан по техническим требованиям бумажной промышленности (ТУ 6-06-С172-87) выпускается в настоящее время в Могилеве на ПО «Химволокно» (Республика Беларусь) с номинальной линейной плотностью жгута 80 000 текс, номинальной линейной плотностью элементарной нити 0,17 текс.

Поливинилспиртовые волокна (ПВС-волокна) широко используются в качестве волокнистого сырья для производства бумаги мокрым бумагоделательным способом. Мировое производство ПВС-волокон составляет несколько тысяч тонн в год.

В отличие от других карбоцепных полимеров поливиниловый спирт не может быть получен из своего мономера – винилового спирта, который в свободном состоянии не существует. Поэтому поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата:



При омылении поливинилацетата спиртовым раствором гидроксида натрия происходит замена ацетатных групп гидроксильными, что приводит к образованию поливинилового спирта:



Особенностью ПВС-волокон является их высокая гидрофильность, обусловленная большим количеством ОН-групп. ПВС-волокна получают сухим и мокрым формованием, в том числе в виде штапеля. При этом волокнам может быть придана любая степень водостойкости: от водорастворимых до полностью гидрофобных.

Водорастворимое штапельное волокно получают обычно мокрым способом формования с применением в качестве осадителя водного раствора сульфата натрия. В зависимости от условий термообработки свежесформованного волокна получают ПВС-волокна разной растворимости в воде (водостойкости). Под водостойкостью волокон понимают предельную температуру воды, в которой ПВС-волокна еще сохраняют форму и прочность.

Для обеспечения полной нерастворимости ПВС-волокон их обычно ацетилируют формальдегидом. ПВС-волокна обладают высокой светостойкостью, устойчивостью к микроорганизмам, действию органических растворителей, хорошей адгезией к различным компонентам.

Для изготовления бумаги мокрым способом используется водорастворимое ПВС-волокно, которое выполняет в основном роль связующего. ПВС-волокно применяется в производстве технических видов бумаги и картона широкого назначения (электроизоляционных, фильтровальных и др.).

Полиолефиновые волокна вырабатывают из полиэтилена (курлен, марлекс и др.) и полипропилена (моплен и др.) путем формования из расплава полимеров. По причине легкости (плотность менее 1 г/см³) и гидрофобности полиэтиленовые и полипропиленовые волокна используются в основном для фильтровальных, декоративных тканей и рыболовных сетей. Однако благодаря таким свойствам полиолефиновых волокон, как высокие диэлектрические и водоотталкивающие свойства в сочетании с достаточно высокой химической стойкостью, они находят применение и в производстве специальных видов бумаги.

Полиолефиновые волокна получают из полиэтилена низкого и высокого давления, полипропилена стереорегулярной структуры — изотактического.

К трудностям использования полиолефиновых волокон при изготовлении бумаги относится расслоение суспензии из-за «всплывания» легких полиолефиновых волокон, что приводит к неоднородности бумаги. В связи с этим волокна и бумажную массу необходимо подвергать специальной обработке, в частности, поверхностно-активными веществами.

Наибольшее значение для производства бумаги мокрым способом имеют короткие волокна из полиолефинов, так называемая *синтетическая целлюлоза*, или *синтетическая масса*.

Полипропиленовые волокна применяются в качестве сырья для кабельной и других электроизоляционных видов бумаги. Полипропиленовые волокна в сочетании с синтетическими связующими позволяют получать 100%-ную синтетическую бумагу. Добавка полипропиленовых волокон к целлюлозной бумаге также положительно сказывается на ее диэлектрических свойствах.

Полипропиленовое волокно обладает высокой прочностью, стойкостью к истиранию, хемо- и влагостойкостью. Гигроскопичность полипропиленового волокна так же, как и других волокон из стереорегулярных полиолефинов, практически равна нулю. Термо- и теплостойкость волокна недостаточно высоки, что является одним из основных его недостатков.

Поливинилхлоридные волокна получают при переработке винилхлорида и сополимеров винилхлорида, хлорированного поливинилхлорида, сополимеров винилиденхлорида методами мокрого и сухого формования.

Поливинилхлоридные волокна устойчивы к действию кислот и щелочей, многих растворителей, микроорганизмов, а также агрессивных веществ. Волокна не горят, светостойчивы, гидрофобны. Недостатками поливинилхлоридных волокон являются сильная усадка уже при температуре 70–80°C, низкая термостойкость.

Для достижения требуемых свойств волокон из поливинилхлорида их модифицируют путем использования сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом, винилхлорида с винилацетатом и др.

Полиакрилонитрильные волокна (ПАН-волокна) – это не только волокна из чистого полиакрилонитрила, но и из его сополимеров (волокно нитрон). Получают волокна формованием из раствора.

Как и многие другие синтетические волокна, ПАН-волокна обладают многими ценными свойствами. Подобно поливинилхло-

ридным волокнам ПАН-волокна не плавятся, но разлагаются при температуре выше 200°C.

Многие из перечисленных типов синтетических волокон могут использоваться не только в качестве основных волокон (требующих обязательной добавки связующих) при изготовлении бумаги, но и в качестве самих связующих [10–12]. Это происходит, когда часть вводимых волокон (обычно в меньшем количестве, чем основное волокно) имеет температуру размягчения и плавления ниже, чем у основного волокна. Такие термопластичные волокна во время сушки под действием температуры размягчаются и связывают (склеивают) основные волокна. Окончательно их связующее и упрочняющее воздействие на бумагу завершают при горячем каландрировании бумаги. Связующие термопластичные штапельные волокна могут быть как одной природы с основными волокнами, так и отличаться от них.

Хотя для упрочнения бумаги определяющим является наличие разницы в температурах размягчения и плавления применяемых волокон, следует отметить, что при одной и той же природе основных и связующих волокон сродство их больше и прочность бумаги выше. Например, это можно наблюдать в случае упрочнения полиэфирной бумаги за счет использования низкоплавких полиэфирных волокон, нейлоновой бумаги – благодаря применению полиамидных низкоплавких волокон.

2.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В КОМПОЗИЦИИ БУМАЖНЫХ МАСС

Технология получения бумаги с использованием синтетических волокон принципиально не отличается от производства обычной бумаги. Однако специфические свойства синтетических волокон вызывают целый ряд существенных изменений в технологии производства бумаги. К ним относятся: приготовление водной дисперсии волокна, формование листа, связывание волокон в бумажном полотне специальными связующими, сушка и горячее каландрирование [13].

Синтетические волокна гидрофобны, не набухают в воде и не фибриллируются при размоле. Поэтому при размоле происходит только укорочение волокон. Рекомендуются готовить массу в гидро-

разбивателе или в ролле при низких концентрациях (около 1%). Предварительно перед их роспуском волокна нарезают на отрезки длиной 3–6 мм. Короткие волокна легче диспергируются в воде, но уменьшают прочность готовой бумаги. Более длинные волокна повышают механические свойства листа, но резко увеличивают флокуляцию. Синтетические волокна плохо диспергируются в воде. Для уменьшения флокуляции снижают концентрацию массы при перемешивании (менее 1%) и отливе (менее 0,05%). При роспуске волокон рекомендуется применять такие диспергирующие агенты, как карбоксиметилцеллюлоза, растительные смолы, полиакрилат и т. п.

Существует несколько способов размолла синтетических волокон с целлюлозой: последовательный (раздельный) и комбинированный (совместный). Преимущество совместного метода размолла по сравнению с раздельным состоит в практической возможности равномерного распределения синтетических волокон в массе. Это позволяет повысить однородность структуры бумажного листа. В то же время при совместном размолле волокон протекает процесс, при котором в конечном счете увеличивается поверхность волокон с обнажением обеспечивающих адсорбцию воды групп, в состав которых входит водород.

Синтетические волокна по способности к размолу относятся к различным группам. Для наиболее гидрофильных органических волокон (сульфон, оксалон, полиформальдегидные) для достижения максимальной прочности предпочтителен последовательный размол, затем комбинированный. При разработке смеси из полиолефиновых и целлюлозных волокон целесообразно также использовать последовательный и комбинированный способы размолла. При добавлении стекловолокна метод размолла не оказывает существенного влияния на прочностные показатели бумаги и картона. Преобладающим фактором при введении стекловолокна в композицию бумаги и картона является способность его к обезвоживанию.

Бумагу из синтетических волокон можно изготавливать на круглосеточных и плоскосеточных бумагоделательных машинах, а также методом сухого формования. Рекомендуется применять плоскосеточные машины, при этом сеточная часть несколько изменяется. В начале сеточного стола сетка имеет некоторый подъем, а затем идет горизонтально. Такое устройство способствует

быстрому удалению больших количеств воды и формированию бумажного листа с равномерным просветом [14]. Влажная бумага из синтетических волокон очень непрочная, так как между ненабухшими и нефибриллированными волокнами не возникают ни водородные, ни другие виды связей. Добавление в композицию бумаги 25% целлюлозного волокна значительно повышает прочность листа в мокром состоянии, что позволяет передавать его на прессы и затем в сушильную часть. Для того чтобы бумага из синтетических волокон в готовом виде имела высокие механические свойства, в нее необходимо вводить связующие вещества [15].

Существует несколько методов связывания синтетических волокон в бумаге: растворами минеральных солей, добавлением термопластичных волокон и др. [12].

В первом случае применяются растворы таких солей, которые вызывают набухание синтетических волокон. При горячем прессовании волокна соединяются между собой. Для полиамидных волокон используют растворы CaBr_2 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, $\text{Mq}(\text{CNS})_2$; для полиэфирных – растворы $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, $\text{Mq}(\text{CNS})_2$. Бумагу пропитывают раствором соли, выдерживают при определенной температуре для набухания волокон, сушат и каландрируют. Затем минеральную соль отмывают водой.

Для связывания волокон применяются как термопластичные смолы (поливинилхлоридные, поливинилацетатные, полиамидные, полиметилметакриловые и др.), так и термореактивные (фенолформальдегидные, меламиноформальдегидные и др.). Водные дисперсии смол вводятся в массу. Поверхностную обработку готовой бумаги на клейном прессе производят растворами смол в органических растворителях или водными дисперсиями. Концентрации растворов и дисперсий смол составляют 5–15%. Содержание смолы в бумаге равно 10–40% (оптимальное содержание 25–30%).

Сущность введения термопластичных волокон заключается в том, что в массу добавляют волокна чаще всего такого же типа, как и основные, но с более низкой температурой плавления. В процессе горячего прессования волокна в бумаге связываются между собой за счет термопластичных волокон. Например, при изготовлении бумаги из волокон нейлона и винилона рекомендуется вводить волокна поливинилового спирта, которые набухают в холодной воде и растворяются в горячей; они в этом случае выполняют роль связующего.

Наиболее перспективными связующими являются фибриды в виде волокнистых частичек полимеров, которые по своему морфологическому строению подобны размолотой целлюлозе. Фибриды изготавливают из тех же полимеров, что и волокна. Это позволяет полнее использовать физические и химические свойства волокон. Фибриды поступают на бумажные фабрики с сухостью 80%, их распускают в гидроразбивателе, размалывают на дисковом рафинере и перед напорным ящиком смешивают с синтетическим волокном, предварительно диспергированным в гидроразбивателе. Отлив происходит при концентрации массы около 0,025%, влажное полотно бумаги обладает прочностью, равной крафт-бумаге, полученной в тех же условиях. Готовую бумагу подвергают горячему каландрированию. Изменяя условия каландрирования, можно получить плотные материалы, подобные бумаге, или рыхлые, подобные тканям.

Лабораторная работа № 1 ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Цель работы: изготовить образцы печатных видов бумаги, содержащих различное количество синтетических волокон; освоить методики испытания бумаги и определить массу 1 м² образцов бумаги, толщину, плотность, сопротивление разрыву, разрывную длину, сопротивление излому, впитываемость при одностороннем смачивании, стойкость поверхности к выщипыванию, шероховатость и белизну.

Сырье, химикаты и оборудование: целлюлоза, синтетические волокна (полиамидные, полиэфирные, полинитрильные), термопластичные волокна поливинилового спирта, проклеивающие вещества (клей марки ТМ, клеевой состав ТМВС-2 и клеевая композиция ТМВС-2Н), наполнители (каолин, двуокись титана, мел), коагулянты (глинозем, сульфат алюминия), аналитические весы, технические весы, лабораторный дезинтегратор марки БМ-3, лабораторный ролл, мерный цилиндр (500 см³), прибор СР-2, индикаторная универсальная бумага, листоотливной аппарат, толщиномер ТНБ, динамометр МБ-30-2М, аппараты И-1-2, Р-1, аппарат

для определения сопротивления продавливанию, прибор Кобба, стандарты Деннисона, прибор Бендсена, фотометр.

Выполнение работы. Получение образцов бумаги с синтетическими волокнами осуществляется в соответствии с вариантом, указанным преподавателем. Варианты по композиционному составу бумаги представлены в таблице. Для придания печатным видам бумаги требуемого комплекса потребительских и эксплуатационных свойств в полученную бумажную массу, которая содержит расчетное количество синтетических волокон, вводят связующие вещества (например, термопластичные волокна из поливинилового спирта), проклеивающее вещество, наполнитель и коагулянт.

Варианты композиционного состава бумажной массы при изготовлении печатных видов бумаги

Номер варианта	Масса 1 м ² , г	Состав бумаги по волокну, %		Волокна из поливинилового спирта, %	Проклеивающее вещество		Наполнитель		Коагулянт (до pH массы)
		целлюлоза	синтетические волокна		вид клея	расход, % от а. с. в.	вид	расход, % от а. с. в.	
Вариант 1	80	90	10	5	ТМ	2,0	Каолин	10	4,6
	80	95	5	5	ТМ	2,0			
	80	80	20	5	ТМ	2,0			
	80	85	15	5	ТМВС-2	2,0			
Вариант 2	80	80	20	2	ТМ	1,6	TiO ₂	14	4,8
	65	80	20	4	ТМ	1,6			
	70	80	20	6	ТМ	1,6			
	75	80	20	8	ТМВС-2	1,4			
Вариант 3	70	90	10	1	ТМВС-2Н	1,2	Мел	18	6,5
	75	90	10	2	ТМВС-2Н	1,2			
	80	90	10	3	ТМВС-2Н	1,2			
	85	90	10	4	ТМВС-2Н	1,2			

Изготовление образцов бумаги с синтетическими волокнами можно выполнять двумя способами. Согласно первому способу, отдельно распускают и размалывают целлюлозу и получают дисперсию синтетических волокон в воде, а затем смешивают необходимые количества компонентов с целью получения заданного

композиционного состава бумаги. По второму способу осуществляют совместный размол в лабораторном ролле распушенной в дезинтеграторе марки БМ-3 целлюлозы и синтетических волокон; при этом берут расчетное количество целлюлозы и синтетических волокон с учетом того, что объем получаемой массы должен составить 4000 см^3 при концентрации 1%.

Из полученной композиции бумажной массы изготавливают по 5 образцов бумаги при заданной массе 1 м^2 бумаги. Например, для получения образца бумаги массой 65 г/м^2 при концентрации бумажной массы 1% необходимо отобрать пробу в количестве 204 см^3 . При диаметре получаемого образца 20 см площадь одной отливки составит $3,14 \cdot 0,2^2 / 4 = 0,0314 \text{ м}^2$ и она должна иметь массу $0,0314 \cdot 65 = 2,04 \text{ г}$. Поскольку концентрация приготовленной бумажной массы составляет 1%, то для изготовления одного образца бумаги необходимо отобрать такой массы в количестве $(2,04 \cdot 100) / 1 = 204 \text{ г}$.

В отобранную пробу массы, содержащую расчетное количество синтетических волокон, последовательно вносят расчетные количества связующего вещества, проклеивающего вещества, наполнителя и необходимое количество коагулянта до достижения заданного значения pH массы.

Введение в бумажную массу каждого компонента осуществляют с учетом концентрации (C_i , %) приготовленных растворов, эмульсий и суспензий. Например, для волокон из поливинилового спирта $C_1 = 10\%$, для проклеивающего вещества $C_2 = 2\%$, для наполнителя $C_3 = 10\%$ и для коагулянта $C_4 = 10\%$. Количество дозируемого i -го компонента K_i , г, рассчитывают по формуле

$$K_i = \frac{gP_i}{C_i},$$

где g – масса 1 м^2 бумаги, г; P_i – расход i -го компонента, % от абсолютно сухого волокна; C_i – концентрация i -го компонента, %.

После добавления каждого компонента в бумажную массу, содержащую расчетное количество синтетических волокон, тщательно перемешивают систему на протяжении 10 мин.

Изготовление образцов бумаги осуществляют на листоотливном аппарате по стандартной методике. После этого образцы бумаги подвергают термообработке при $125\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение 1 мин с каждой стороны.

Для сравнения изготавливают аналогичные образцы бумаги в таком же количестве с использованием 100% целлюлозной массы (контрольные образцы).

Определение физико-механических, гидрофобных и печатных свойств бумаги с синтетическими волокнами выполняют в соответствии со стандартными методиками, изложенными в подразделе 1.6.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Общая характеристика синтетических волокон, их свойства.
2. Свойства полиамидных волокон и бумаги, получаемой с их использованием.
3. Свойства полиэфирных волокон и бумаги, получаемой на их основе.
4. Свойства поливинилспиртовых волокон и бумаги, получаемой с их введением.
5. Свойства полиолефиновых волокон и бумаги, получаемой с их использованием.
6. Свойства полиакрилонитрильных волокон и бумаги, получаемой на их основе.
7. Особенности роспуска и размола синтетических волокон.
8. Особенности формования и прессования синтетической бумаги на бумагоделательной машине.
9. Связующие вещества, применяемые для обеспечения адгезии синтетических волокон между собой.
10. Технология нанесения связующих веществ на поверхность синтетических волокон.
11. Расчет композиции образцов бумаги, содержащей в композиции синтетические волокна.
12. Влияние синтетических волокон на заданные свойства образцов бумаги (построить графики изменения свойств бумаги в зависимости от изменения заданного параметра).

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование синтетических волокон для изготовления специальных видов бумаги / О. С. Мартянова [и др.] // Лесной вестник. – 2018. – Т. 22, № 5. – С. 113–120.

2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 648 с.
3. Роскин, Е. С. Химические волокна / Е. С. Роскин. – М.; Л.: Химия, 1966. – 135 с.
4. Осовская, И. И. Комплексное использование древесины: природные и химические волокна: учеб. пособие / И. И. Осовская. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 96 с.
5. Папков, С. П. Полимерные волокнистые материалы / С. П. Папков. – М.: Химия, 1986. – 223 с.
6. Пырков, Л. М. Химические волокна / Л. М. Пырков. – М.: Наука, 1969. – 176 с.
7. Черная, Н. В. Синтетические материалы в бумажных и картонных производствах: учеб.-метод. пособие / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович, П. А. Чубис. – Минск: БГТУ, 2014. – 137 с.
8. Гутман, Б. Б. Бумага из синтетических волокон / Б. Б. Гутман, Л. Н. Янченко, Л. И. Гуревич. – М.: Лесная пром-сть, 1971. – 184 с.
9. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, перспективы: монография / К. Е. Перепелкин. – СПб.: РИО СПГУТД, 2008. – 354 с.
10. Инагаки, Х. Бумага из синтетических и химических волокон и нетканые материалы мокрого формования / Х. Инагаки // Japanese journal of paper technology. – 1986. – Т. 29, № 7. – С. 49–53.
11. Вольф, Л. А. Малотоннажные химические волокна технического и медицинского назначения / Л. А. Вольф, Р. М. Левит. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1980. – 62 с.
12. Начинкин, О. И. Волокнисто-пленочные полимерные связующие и изделия на их основе / О. И. Начинкин, Э. Б. Дьяконова, И. Г. Рубан. – Л.: Химия, 1982. – 79 с.
13. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988–1998. – Т. 3: Меди сульфиды – Полимерные красители. – 1992. – 639 с.
14. Горохов, Ф. Н. Оборудование для производства бумагоподобных материалов из синтетических и минеральных волокон / Ф. Н. Горохов, Ю. Н. Смирнов. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1985. – 28 с. – (Серия «Целлюлозно-бумажное машиностроение»; ХМ-8).
15. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 136 с.



СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРОКЛЕИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К *синтетическим проклеивающим веществам* относятся продукты, получаемые методами органического синтеза и применяемые в технологии клееных видов бумаги и картона. Как заменители канифольных проклеивающих материалов они приобрели особенную значимость в связи с необходимостью решения проблем, обусловленных острым дефицитом живичной канифоли (природного продукта). Кроме того, расширение области использования талловой канифоли (побочного продукта сульфатцеллюлозного производства) в других отраслях промышленности сдерживает увеличение объемов ее применения в технологии бумаги и картона.

Классификация синтетических проклеивающих веществ основывается на механизме их химического взаимодействия с целлюлозными волокнами. По основному признаку они образуют две большие группы: реактивные и нереактивные. Исходя из химической природы и источников производства они представляют собой самые разнообразные классы соединений и их сочетания. Названия отдельных представителей синтетических проклеивающих веществ, как правило, происходят от названия конечного продукта синтеза или могут включать названия основных исходных составляющих компонентов [1].

В настоящее время синтетические проклеивающие вещества изготавливают преимущественно за рубежом на основе димеров алкилкетенов и алкенилянтарной кислоты, циклопентадиена, олефиновых фракций C_4 – C_{15} , ди-(*m*-ксилил)-пропионовой кислоты и

других соединений. В данный момент выпускают широкий ассортимент синтетических проклеивающих веществ в виде эмульсий и дисперсий [2].

Мировой объем производства синтетических проклеивающих веществ и потребления их на бумажных и картонных предприятиях ежегодно возрастает. В настоящее время, например, в США ежегодно выпускают около 800 тыс. т таких веществ. Одним из крупнейших производителей в Европе и странах СНГ является Россия [3–5], в частности ООО «СКИФ Специал Кемикалз» (далее – фирма «СКИФ»). Российские проклеивающие вещества широко применяют в Республике Беларусь на предприятиях концерна «Беллесбумпром» в виде продуктов под общей торговой маркой «Ультрасайз». Они включают эмульсии и дисперсии, полученные на основе следующих соединений:

- димеры алкилкетенов (далее – АКД) в виде товарных продуктов «Ультрасайз 200» и «Ультрасайз 150»;
- ангидрид алкенилянтарной кислоты (далее – АСА) в виде товарного продукта «Ультрасайз R-ASA»;
- модифицированная канифоль (далее – препарат «Ультрасайз КА») в виде товарных продуктов «Ультрасайз КА-250А» и «Ультрасайз КА-300А».

Таким образом, синтетические вещества используют для проклейки широкого ассортимента бумажной и картонной продукции. Эффективность их применения возрастает в том случае, когда проклеивают бумажные массы, изготовленные из первичных волокнистых полуфабрикатов – различных видов целлюлозы. Технология их использования и достигаемые гидрофобизирующие эффекты зависят от структуры и физико-химических свойств применяемых эмульсий (дисперсий) и композиций на их основе, а также от композиционного состава бумажных масс по волокну.

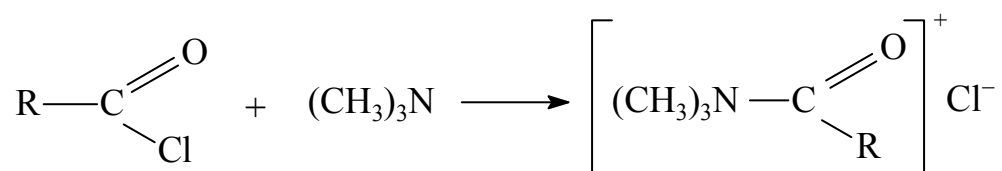
3.2. ВИДЫ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Синтетические проклеивающие вещества образуют два больших класса соединений: неактивные и реактивные.

Неактивные синтетические проклеивающие вещества придают бумаге и картону гидрофобность по механизму, аналогичному

канифольной проклейке (благодаря коллоидному осаждению специально приготовленных эмульсий или дисперсий и удержанию частиц коагулюма на поверхности растительных волокон за счет адсорбционных или электростатических сил). Этот класс соединений значительно обширнее и включает вещества различного типа (синтетические кислоты, нефтяные смолы, полимерные клеи и др.). Их подразделяют на две большие группы: первая группа – анионные (частицы дисперсной фазы являются отрицательно заряженными) и вторая группа – катионные (частицы дисперсной фазы являются положительно заряженными). В последнем случае происходит процесс электростатического осаждения положительно заряженных частиц на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон без добавления в бумажную массу электролита. Отдельную группу образуют дисперсии и эмульсии, у которых частицы дисперсной фазы являются электронейтральными; к таким веществам относятся парафин и немодифицированные воски.

Катионные вещества представляют собой производные органических оснований – аминов. Это хорошо растворимые в воде хлористоводородные соли четырехзамещенных аммониевых оснований, имеющие общую формулу $[R_4N]^+Cl^-$. В качестве радикалов R могут выступать остатки алифатических и ароматических углеводородов, а также полимеров, имеющих гидрофобные свойства. Одним из примеров синтеза этого класса проклеивающих веществ служит конденсация жирных кислот или их галогенангидридов с третичными аминами [11] по реакции



Смоляные кислоты, составляющие основу канифоли, также взаимодействуют с аминами. Причем реакция может быть осуществлена путем конденсации их с аминами с образованием катионного продукта.

Возможность серийного производства катионных проклеивающих веществ в настоящее время ограничена из-за сложности их синтеза. Однако эта группа соединений имеет следующие отличительные особенности при их использовании и достигаемых эффектах при проклейке бумаги и картона.

Во-первых, в силу своей природы для осаждения и закрепления частиц на поверхности волокон катионные проклеивающие вещества не требуют применения электролитов (например, сульфата алюминия). При введении таких веществ в бумажные массы положительно заряженные частицы притягиваются к отрицательно заряженным волокнам и удерживаются их поверхностью за счет электростатических сил.

Во-вторых, отсутствие в бумажных массах электролита позволяет успешно осуществлять их проклейку в широком интервале значений pH – от кислой до нейтральной и щелочной областей.

В-третьих, значительное снижение расхода сульфата алюминия или полное его исключение из композиции бумажной массы при использовании катионных проклеивающих веществ сопровождается повышением прочности бумаги и картона, улучшением стойкости их к старению, а также способствует продлению срока службы одежды бумаго- и картоноделательных машин и снижению коррозии оборудования и трубопроводов [17].

К достоинствам катионных проклеивающих веществ также следует отнести их высокую проклеивающую способность и возможность придания бумаге и картону повышенной механической прочности в сухом и во влажном состояниях.

Среди неактивных синтетических проклеивающих веществ наиболее многочисленной считается группа **анионных веществ**. Как правило, характерным признаком таких веществ является наличие в их структуре карбоксильной группы. Поэтому проклеивающие эмульсии на их основе готовят путем нейтрализации карбоксильных групп щелочью. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы делает невозможным прямое их взаимодействие (химическое или электростатическое) с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозными волокнами. Поэтому для достижения гидрофобизирующего эффекта в бумажную массу необходимо вводить электролит (или катионный полиэлектролит).

Анионные проклеивающие вещества и композиции на их основе, предназначенные для проклейки целлюлозных масс, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) неограниченное разбавление водой;
- 2) высокая стабильность по отношению к солям временной и постоянной жесткости производственной воды (в особенности содержащим катионы двухвалентных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+});

3) быстрое образование с солями алюминия нерастворимого осадка, представляющего собой полную (основную) соль или гидрокомплекс с участием дополнительных валентностей в виде полной соли AlR_3 , основной соли $Al(OH)R_2$ и гидрокомплекса $Al(H_2O)_6R_3$.

В литературе [6–15] имеются сведения об использовании анионных синтетических проклеивающих веществ в композиции с канифольными продуктами. Применение таких проклеивающих композиций вызывает ряд дополнительных требований к ним. Важнейшим из них является хорошая их совместимость с канифольным клеем на всех стадиях производства и использования.

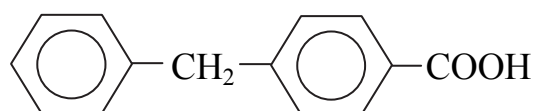
По данным публикаций [9–16] многие синтетические проклеивающие вещества по эффективности проклейки успешно конкурируют с канифольными продуктами или превосходят их. Кроме того, при определенных условиях они способствуют увеличению прочности бумаги и картона, повышению их устойчивости к старению, снижению деформации и пылимости и улучшению печатных свойств. К тому же они способны увеличивать кислото- и щелочеустойчивость бумаги и картона, а также их термостойкость и долговечность.

Нереактивные синтетические проклеивающие вещества не образуют с целлюлозными волокнами прочных химических связей. Эффект проклейки бумаги и картона основан на механизме фиксации проклеивающих комплексов на поверхности волокон за счет адсорбционно-электростатической природы подобно механизму проклейки канифольными продуктами. Эта группа материалов представляет собой обширный класс синтетических проклеивающих материалов.

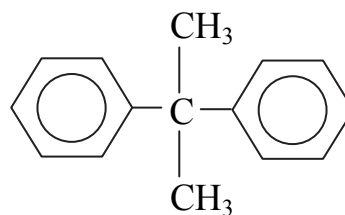
Анионные вещества – это широкий класс органических соединений. На их долю приходится основное количество проклеивающих веществ. Достигнутые заметные успехи в области их разработки и синтеза во многом объясняются возможностью смоделировать природный аналог – канифоль.

В настоящее время получены анионные проклеивающие вещества на основе бензилбензойных [18, 19] и диарилпропионовых кислот, производных фенантрена и флуорена [20], нефтяных восков [21], нефтеполимерных смол [7, 22], кремнийорганических соединений [23] и полимерных клеев [24, 25].

Бензилбензойные и диарилпропионовые кислоты [18, 19] имеют следующие структурные формулы:

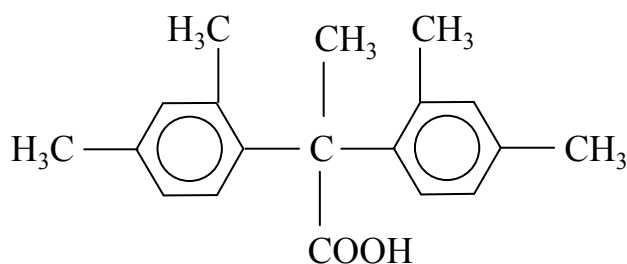


Бензилбензойная кислота

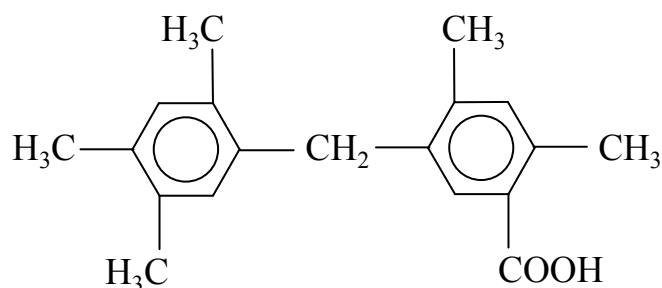


Диарилпропионовая кислота

На основе этих кислот получены высокоэффективные проклеивающие вещества [26] в виде диметаксилпропионовой (ДМКПК) и триметилбензилдиметилбензойной (ТМБДМБ или ББК) кислот, имеющих структурные формулы



ДМКПК



ББК

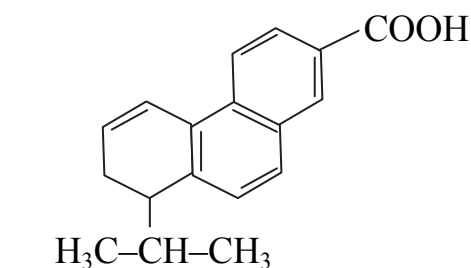
С ростом числа алкильных заместителей эффект проклейки усиливается, а при содержании их более четырех по проклеивающей способности эти вещества превосходят канифоль. ДМКПК и ББК представляют собой кристаллические порошки белого и желто-коричневого цвета соответственно. По основным своим физико-химическим свойствам они приближаются к живичной канифоли, так как кислотное число не превышает 190 и 187–192 мг КОН/г, температура плавления составляет 168 и 90–100°C, массовая доля неомыляемых веществ не превосходит 1 и 10% соответственно.

Нефтяные воски в виде непредельных углеводородов, содержащихся во фракциях от пиролиза или крекинга нефти и

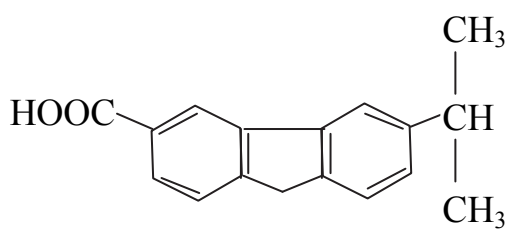
представляющих собой побочные продукты нефтехимического производства, подвергают термической или каталитической полимеризации. Поэтому, благодаря доступности и дешевизне исходного сырья, получаемые продукты нашли широкое распространение не только при производстве клееных видов бумаги и картона, но и в лакокрасочной промышленности, а также в производстве связующих для пластмасс, чернил и типографских красок.

По составу и строению молекул нефтяные воски отличаются от канифоли, но из-за низкой степени полимеризации они являются термопластичными канифолеподобными смолами, так как по основным физико-химическим свойствам они сходны с канифолью. Модифицирование нефтяных восков ненасыщенными кислотами или их ангидридами с последующей нейтрализацией этого аддукта щелочами позволяет получать клеевые композиции, проклеивающая активность которых аналогична живичной канифоли.

Производные фенантрена и флуорена [20] позволяют получить на их основе изопропилфенантренкарбоновую и изопропилфлуоренкарбоновую кислоты, имеющие строение:



Изопропилфенантренкарбоновая кислота



Изопропилфлуоренкарбоновая кислота

Синтезированные соединения (изопропилфенантренкарбоновая и изопропилфлуоренкарбоновая кислоты) позволяют получать вещества [27], которые по своим физико-химическим свойствам максимально приближаются к живичной канифоли, поскольку имеют кислотное число не менее 210 мг КОН/г, температуру размягчения не менее 80°C и массовую долю неомыляемых веществ не более 2%. Получаемые синтетические кислоты являются полноценными самостоятельными заменителями канифоли при проклейке бумаги и картона в кислой среде. Дополнительно изопропилфенантренкарбоновая кислота используется в производстве синтетического каучука, а изопропилфлуоренкарбоновая кислота

применяется в композиции фенолформальдегидных смол. Изопропилфенантренкарбоновая и изопропилфлуоренкарбоновая кислоты наряду с ББК и ДМКПК представляют практический интерес.

Нефтеполимерные смолы (НПС) по химическому составу и строению – это сложная смесь предельных и непредельных углеводородов с низкой степенью полимеризации. Основными физико-химическими показателями НПС, характеризующими их непредельность, являются температура размягчения и йодное число. НПС получают полимеризацией, что дает возможность в дальнейшем вступать в реакции присоединения с образованием высокомолекулярных смол. На этом свойстве НПС базируется синтез данного типа проклеивающих веществ.

Свойства НПС зависят от способов полимеризации (термической, инициированной, каталитической с $AlCl_3$ или HF), позволяющих изменять температуру размягчения получаемого продукта от 78 до 122°C, йодное число от 7 до 41 г I/100 г смолы и молекулярную массу от 600 до 1800 у. е. Степень насыщенности НПС определяет пригодность их к дальнейшей переработке путем химической модификации. По проклеивающей способности НПС не уступают канифоли и занимают промежуточное положение между ней и парафином [7, 21, 22].

Для проклейки бумаги и картона разработаны и испытаны два проклеивающих материала на основе НПС, в частности проклеивающая композиция пиропласт-2 на основе немодифицированной НПС [21] и глютималь на основе модифицированной НПС [22].

Проклеивающую композицию пиропласт-2 получают термической полимеризацией непредельных углеводородов и побочных продуктов пиролиза бензина, содержащих, главным образом, стирол, инден и кумарон. Она представляет собой смолу темно-коричневого цвета. Молекулярная масса составляет 500–700 у. е., температура размягчения и йодное число находятся в диапазонах 78–82°C и 40–60 г I/100 г соответственно. Плотность не превышает 1,08 г/см³. Кислотные группы практически отсутствуют.

Поскольку пиропласт-2 представляет собой малополярное соединение, то приготовить на его основе водные эмульсии или дисперсии по аналогии с канифольными проклеивающими веществами невозможно. Однако предложен новый метод получения стабильных дисперсий [7]. Основой этого способа является процесс химико-механического диспергирования данной смолы в

поле высокочастотных колебаний в присутствии таких эмульгаторов, как натриевые соли смоляных или синтетических жирных кислот.

Технология приготовления дисперсии пиропласт-2 состоит в последовательном осуществлении следующих стадий. На первой стадии пиропласт-2 смешивают в определенном соотношении с канифолью, масса которой в реакционной смеси должна составлять не менее 50%, или с синтетическими жирными кислотами. На второй стадии полученную смесь расплавляют при 120–150°C и параллельно готовят раствор едкого натра заданной концентрации, который подогревают до 70–80°C. На третьей стадии расплав реакционной смеси и раствор щелочи направляют в роторно-пульсационный аппарат, где на протяжении короткого времени протекает реакция нейтрализации кислот щелочью. На четвертой стадии приготовленную композицию диспергируют в поле колебаний ультразвуковой частоты. Полученная дисперсия при концентрации 250–300 г/л имеет белый цвет, а размеры частиц дисперсной фазы находятся в пределах 0,5–1,5 мкм. Перед использованием ее разбавляют холодной водой до рабочей концентрации 40–60 г/л. Дисперсия стабильна в течение 10–20 сут. Разработанная композиция содержит 4–25% пиропласта-2, 0,02–2,50% канифоли или синтетических жирных кислот, до 1,5% щелочи и 70–75% воды.

Глютималь представляет собой продукт модификации НПС малеиновым ангидридом. Технология получения этого проклеивающего вещества основана на термической полимеризации фракций пиролиза нефти с температурой кипения 120–190°C. Глютималь содержит стирол, α -метилстирол, инден, дициклопентадиен и другие углеводороды. По темно-коричневому цвету и внешнему виду глютималь подобен экстракционной канифоли. Это вещество имеет число омыления не менее 130 мг КОН/г и температуру размягчения 100–110°C. Массовая доля летучих компонентов не превышает 1%. Глютималь хорошо растворяется в водных растворах щелочей в условиях, принятых для канифоли.

Глютималь по эффективности проклейки не является полноценным заменителем канифольных продуктов. Эффект проклейки глютималю заметно усиливается в композиции с канифолью и достигает максимального значения при их соотношении 1 : 1.

Технология приготовления проклеивающей композиции на основе глютималя отличается отдельным приготовлением ее составляющих компонентов. Сначала глутималь разводят горячей водой при непрерывном перемешивании в клееварочном котле с последующим инжeksiрованием в бассейне-эмульгаторе, где затем разводят холодной водой до концентрации 40–45 г/л. После чего талловую модифицированную канифоль инжeksiруют в том же бассейне-эмульгаторе, где уже находится расчетное количество эмульсии из глутималя. После тщательного перемешивания эмульсий и последующего разбавления холодной водой до рабочей концентрации 30–35 г/л композицию применяют для проклейки волокнистой суспензии в кислой среде. Обычно расход такой композиции находится на уровне расхода талловой модифицированной канифоли.

Полимерные клеи представляют особую группу синтетических проклеивающих веществ. Для их получения используют полимеры, содержащие акриловую кислоту или ее эфиры, а также акрилонитрил, стирол, малеиновый ангидрид и другие органические непредельные соединения [8, 24].

Полимерные клеи получают в виде дисперсий [8]. В зависимости от вида эмульгатора получаемые дисперсии могут быть катионными и анионными. Катионные дисперсии предпочтительнее, так как они самостоятельно фиксируются на поверхности целлюлозных волокон, а для закрепления частиц анионных дисперсий требуется электролит (сульфат алюминия). Характерным свойством полимеров этого типа является высокое содержание кислотных групп, благодаря чему они неограниченно смешиваются с водными растворами щелочей. Образующиеся соединения натриевых или аммониевых солей обладают высокой агрегативной устойчивостью при любой концентрации дисперсии, хорошо совмещаются с эмульсиями других проклеивающих веществ (канифолью, крахмалом, поливиниловым спиртом). Эти свойства позволяют применять их для приготовления композиционных клеев.

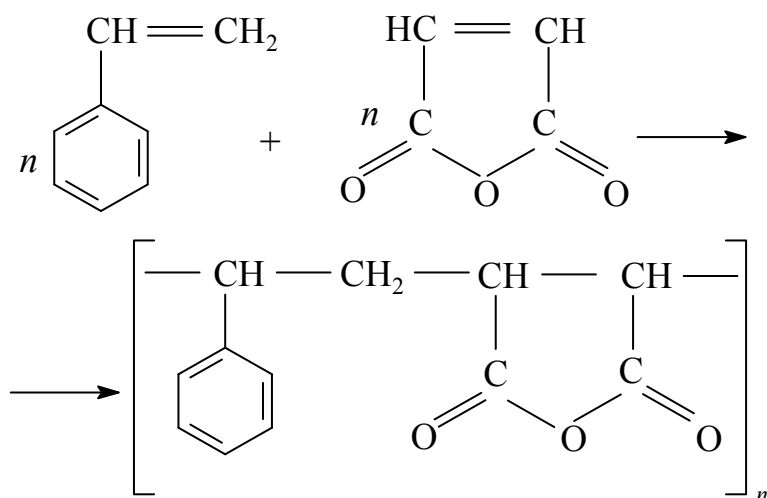
Дисперсии полимерных клеев готовят двумя методами: диспергированием в воде с помощью химических эмульгаторов и эмульгированием растворами щелочей по типу канифольных продуктов. Полимеры, входящие в состав клеев, строением и физико-химическими свойствами отличаются от канифоли. Однако благоприятный гидрофильно-гидрофобный баланс полимерных молекул способствует осаждению их на поверхности целлюлозных волокон

и образованию гидрофобных центров после сушки бумажного (картонного) полотна. Благодаря этому бумага и картон приобретают гидрофобность.

В отличие от канифольной проклейки, использование полимерных клеев сопровождается повышением механической прочности бумаги и картона, улучшением устойчивости их поверхности к выщипыванию. Кроме того, они не ухудшают действие оптических отбеливателей.

Доступная сырьевая база и отработанная технология полимерного синтеза, а также реальная возможность устранения недостатков канифольной проклейки и улучшения потребительских свойств бумаги и картона делают полимерные клеи перспективным классом проклеивающих веществ. Известны следующие товарные продукты: Basoplast (марки 280D, 580D и 100L) фирмы Base, Bay-synthal A60 фирмы Bayer, Seripsev фирмы Monsanto и др.

В России разработана рецептура полимерного клея стиромаль-5 [28] на базе сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Его получают в реакторе при температуре 140–150°C в растворе циклогексанона путем полимеризации стирола и малеинового ангидрида при их соотношении 1 : 1 по реакции



После нейтрализации готовый продукт представляет собой однородную вязкую массу коричневого цвета, содержит 50–60% сухих веществ и не более 0,1% циклогексанона, полностью растворяется в воде. Величина pH для 2%-ной водной дисперсии составляет 10–11. Эффективность стиромаль-5 зависит от молекулярной массы полимера [29]. Поэтому в качестве регулятора

молекулярной массы применяют триэтиламин, расход которого не превышает 1% от массы мономеров. В качестве инициатора полимеризации используют пороформ ЧХК-57, который вводят в нагретую смесь в течение 1 ч в количестве 3% от массы мономеров.

Группы малеинового ангидрида в сополимере сохраняют свою реакционную способность, что позволяет стиромаль-5 реагировать со спиртами, аминами и щелочами, а это расширяет возможности его применения для проклейки бумаги и картона.

Эффективность стиромалья-5 зависит от степени сополимеризации мономеров и молекулярной массы получаемого сополимера.

Наиболее эффективными являются продукты нейтрализованного стиромалья-5 с низкой молекулярной массой (5–10 тыс. у. е.), поскольку они образуют менее вязкие дисперсные системы и хорошо совмещаются с канифольными эмульсиями.

Технология получения клея-пасты стиромаль-5 достаточно проста, не требует специального оборудования. Она имеет много общего с технологией получения укрепленного клея из живицы и вполне доступна для освоения на лесохимических предприятиях.

Следует отметить, что стиромаль-5, в отличие от канифоли или бензилбензойных кислот, не является самостоятельным проклеивающим веществом [29], поскольку он придает бумаге и картону невысокую гидрофобность. Это связано с наличием большого количества кислотных групп в составе его молекул, повышающих жесткость и тугоплавкость клеевого осадка. Однако клей-паста стиромаль-5 является ценным химическим вспомогательным материалом и может использоваться по различным направлениям.

Первое из них – это применение стиромалья-5 в качестве интенсификатора процесса канифольной проклейки [25]. Введение 5–10% низкомолекулярного стиромалья-5 в канифольную эмульсию позволяет снизить ее расход в 2 раза и более.

Вторым направлением использования стиромалья-5 в проклеивающей композиции является регулирование и придание готовой продукции специальных свойств. Так, например, проклейка бумажной массы смешанным клеем обеспечивает увеличение разрывной длины на 20–25%, способствует повышению удержания наполнителя в структуре бумажного полотна на 15–20% и белизны на 3–5% [30]. При производстве высококачественных видов

бумаги, например документной и печатной, стиромаль-5 повышает прочность поверхности к выщипыванию и красковосприимчивость, а также улучшает равномерность печати [31].

Для расширения ассортимента проклеивающих веществ на основе стиромаль-5 получают его эфиры путем этерификации со спиртами. В промышленном производстве эфиров стиромаль-5 применяют фракции спиртов C_6-C_8 или C_7-C_9 [8]. Технология получения эфиров не сложна. На первой стадии проводят сополимеризацию стирола и малеинового ангидрида, а на второй – концентрированный полимер этерифицируют спиртами ROH при $150-160^{\circ}C$ в течение 6 ч.

Эфир стиромаль-5 представляет собой твердую термопластичную смолу желтого цвета. Для него характерны температура плавления не ниже $90^{\circ}C$, кислотное число $200-250$ мг KOH/г и молекулярная масса $5000-7500$ у. е. Эфиры стиромаль-5 растворяются в органических растворителях, щелочах и аммиачной воде. Эфирные группы сополимера обладают высокой устойчивостью, поэтому практически не гидролизуются. Снижение кислотного числа сополимера от $480-490$ до $200-250$ мг KOH/г и введение в его состав дополнительного углеводородного радикала спирта, достигаемые при этерификации стиромаль-5, изменяют гидрофильно-гидрофобный баланс молекулы в сторону гидрофобности, что, в свою очередь, повышает проклеивающую способность эфиров. Установлено, что, в отличие от стиромаль-5, полученные эфиры являются самостоятельными проклеивающими веществами, используемыми для поверхностной проклейки бумаги и картона [8].

Кремнийорганические соединения придают бумаге и картону не только требуемую гидрофобность, но и улучшают такие специальные показатели качества, как антиадгезионность, химическая и термическая стойкость. В последние годы в технологии бумаги и картона широко применяют эти виды соединений [23]. Их используют не только для проклейки бумажных масс, но и для поверхностной обработки бумаги и картона. В первом случае применяют сложные кремнийорганические композиции, включающие одно или несколько кремнийорганических соединений, структурирующие агенты и катализаторы отверждения. При поверхностной проклейке водоземulsionные композиции на основе кремнийорганических соединений представлены большей частью полиорганосилоксанами, для приготовления которых требуются специаль-

ные методы, оборудование (в частности, высокоскоростные мешалки и эмульгаторы) и поверхностно-активные вещества.

В последние годы для проклейки бумаги и картона используют специально синтезированные полиорганосилоксаны, представляющие собой достаточно сложные соединения в виде сополимеров. Сополимер может содержать 50,0–99,9% групп $R_n\text{SiO} (4 - n) / 2$ (где R – углеводородный радикал или радикал с галогеном, циано-, гидроксид-, меркапто-, нитро-, тиоэфирной группой; n изменяется от 0 до 3) и 0,1–50,0% групп общей формулы $R_m(\text{HCOOCR}')\text{SiO} (3 - m) / 2$ (где R' – дивалентная группа, соединенная с атомом Si через связь Si–C; m изменяется от 0 до 2; средняя степень замещения групп силоксанового полимера находится в пределах 1,8–2,1). Сополимер применяют в виде водной дисперсии в количестве 0,5–2,5% от абсолютно сухого волокна [23]. Механизм придания бумаге и картону гидрофобных свойств с использованием этого вида соединений довольно сложен и в настоящее время изучен недостаточно полно.

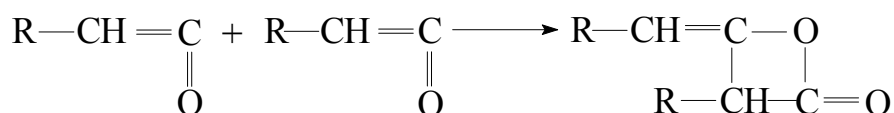
Ожидается, что по мере развития физикохимии кремнийорганического синтеза роль кремнийорганических соединений в бумажном и картонном производствах будет неуклонно возрастать и составит достойную конкуренцию традиционным методам проклейки бумаги и картона.

Реактивные синтетические проклеивающие вещества представляют собой принципиально новый класс соединений, для которых эффект проклейки основан на химической реакции этих соединений с гидроксильными группами целлюлозы. В результате реакции образуется прочно связанный с волокном мономолекулярный слой гидрофобного вещества в виде бета-кетозэфиров, обладающих сильными водоотталкивающими свойствами. По проклеивающей способности реактивные материалы значительно превосходят канифольные. Их применяют для проклейки целлюлозных масс в нейтральных (pH 6,5–7,2) и слабощелочных (pH 7,3–8,5) средах при небольших расходах (2,5–6,0 кг/т) по отношению к массе абсолютно сухого волокна.

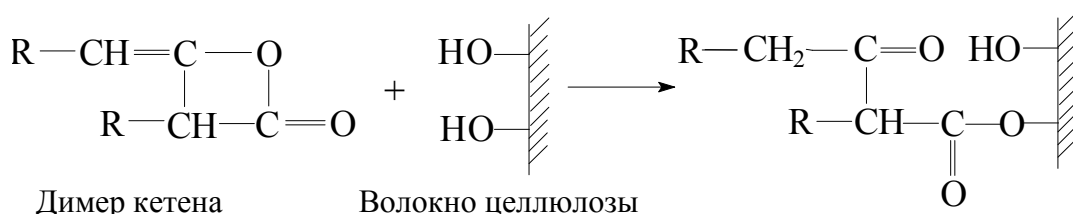
Наиболее перспективными представителями этого класса соединений являются димеры алкилкетенов в виде различных эмульсий АКД, выпускаемых под общим названием «Ультрасайз» (например, в виде товарных продуктов «Ультрасайз 150» и «Ультрасайз 200»), и дисперсий Aguapel. Последняя представляет собой

димер алкилкетенов кислот жирного ряда (пальмитиновой, стеариновой). Эта дисперсия содержит 6% димера алкилкетена и 3% катионного крахмала. Содержание сухих веществ обычно составляет 10–15%. К серийно выпускаемым и широко используемым проклеивающим веществам этой группы относится также стеаратхромхлорид.

Димеры алкилкетенов (эмульсии АКД) получают из хлорангидрида высшей жирной кислоты (чаще всего стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) отщеплением соляной кислоты с помощью триэтиламина. Мономерный кетен в свободном виде не существует и мгновенно превращается в ненасыщенный лактон по схеме



Образовавшийся димер алкилкетена легко реагирует с любым гидроксилем органических соединений [8]. С гидроксильными группами целлюлозы эта реакция протекает по схеме



Бумага и картон приобретают водоотталкивающие свойства за счет гидрофобных радикалов R, направленных от волокон.

Активным компонентом эмульсий АКД, выпускаемых фирмой «СКИФ» (Россия) по ТУ 2499-004-70048729-2007 «Препарат для проклейки бумаги и картона «Ультрасайз» (табл. 3.1) в виде товарных продуктов «Ультрасайз 150» и «Ультрасайз 200», является воск – димер алкилкетена или сокращенно АКД.

При синтезе воска АКД образуется так называемое четырехзвенное лактоновое кольцо, которое обладает повышенной реакционной способностью. При взаимодействии с целлюлозным волокном лактоновое кольцо раскрывается и одним кольцом соединяется с гидроксильной группой целлюлозного волокна с помощью химической эфирной связи. На другом конце лактонового кольца остаются гидрофобные группы жирных кислот. Именно благодаря способности химически взаимодействовать с целлюлозой эмульсия АКД отнесена к категории термореактивных проклеивающих веществ.

Таблица 3.1

Техническая характеристика эмульсий «Ультрасайз»

Показатель	Норма для марки	
	«Ультрасайз 150»	«Ультрасайз 200»
Внешний вид	Эмульсия	
Цвет	Белый с палевым оттенком	
Плотность, г/см ³	1,010 ± 0,005	
Массовая доля сухих веществ, %	15,0 ± 0,5	20,0 ± 0,5
Динамическая вязкость (по Брукфильду), мПа · с	5–50	
Значение pH	3,5 ± 1,0	

Ангидрид алкенилянтарной кислоты (препарат «Ультрасайз R-ASA») получают путем синтеза изомеризованных олефинов преимущественно фракций C₁₆–C₁₈ и малеинового ангидрида. Получаемый продукт называют клеем АСА. Этот препарат является концентрированным (содержит более 90% основного вещества) водонерастворимым, но вододиспергируемым продуктом. Его техническая характеристика приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Техническая характеристика препарата «Ультрасайз R-ASA»

Показатель	Норма для клея
Внешний вид	Масляная жидкость
Цвет	От светло-коричневого до темно-коричневого
Плотность, г/см ³	0,94 ± 0,02
Вязкость, мПа · с	200 ± 120
Температура замерзания, °C	–10

Клей АСА производит фирма «СКИФ» (Россия) в соответствии с ТУ 2454-006-70048729-2008 «Препарат для проклейки бумаги и картона «Ультрасайз R-ASA».

Для обеспечения высокой проклеивающей эффективности клея АСА необходимо приготовить высококачественную эмульсию с размером частиц 1–3 мкм. Для приготовления эмульсии используют катионный крахмал (или катионный синтетический полимер), который способен стабилизировать эмульсию и осадить частицы эмульсии АСА на волокне. Как правило, картофельный

или топиоковый крахмал лучше, чем кукурузный, подходит для приготовления эмульсии АСА. Дополнительно в бумажную массу подают удерживающие добавки для улучшения фиксации и удержания в бумаге и картоне частиц эмульсии АСА.

Если приготовление эмульсии АСА, подача в бумажную массу и удержание были не оптимальными, то значительная часть АСА начинает гидролизываться. Продукты гидролиза АСА обладают повышенной липкостью. Они собираются в агрегаты и способны образовать отложения на оборудовании и одежде бумаго- и картоноделательных машин. Для устранения этого явления в бумажную массу добавляют соединения алюминия или специальные катионные фиксаторы.

Дисперсия на основе модифицированной канифоли (препарат «Ультрасайз КА») содержит в качестве модифицирующего вещества синтетическое соединение. Этот вид проклеивающего вещества представляет собой водную микрогетерогенную дисперсию, готовую к применению. Крупным производителем данного вида проклеивающего вещества является фирма «СКИФ» (Россия), выпускающая по ТУ 2454-005-70048729-2007 «Препарат для проклейки бумаги и картона «Ультрасайз КА» два вида продуктов (табл. 3.3): «Ультрасайз КА-250А» и «Ультрасайз КА-300А».

Таблица 3.3

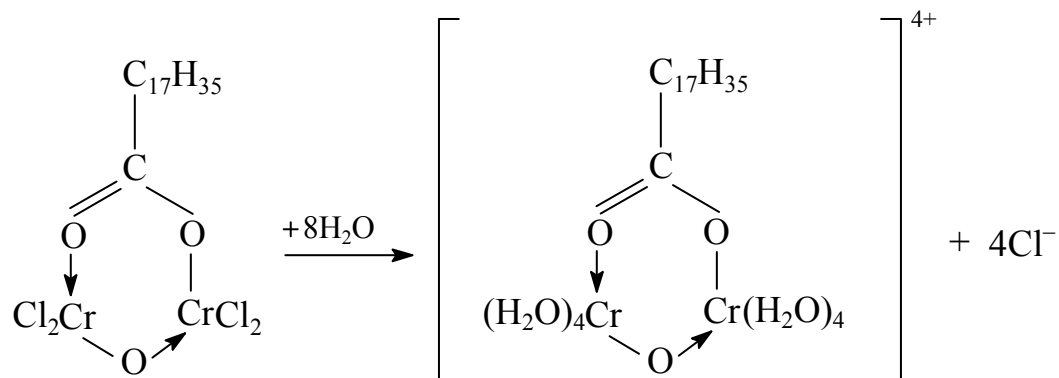
Техническая характеристика препарата «Ультрасайз КА»

Показатель	Норма для марки	
	«Ультрасайз КА-250А»	«Ультрасайз КА-300А»
Внешний вид	Эмульсия	
Цвет	Белый с палевым оттенком	
Плотность, г/см ³	1,03 ± 0,02	1,04 ± 0,02
Массовая доля сухих веществ, %	25 ± 1	30 ± 1
Динамическая вязкость (по Брукфильду), мПа · с	5–50	
Значение pH	6 ± 1	

Основными компонентами препарата «Ультрасайз КА» являются модифицированная талловая канифоль, казеин и вода. Казеин выполняет функцию стабилизатора канифольных частиц. Канифоль находится преимущественно в неомыленном состоянии, поэтому

потребность в глиноземе при использовании «Ультрасайз КА» небольшая и составляет 8–12 кг/т.

Стеаратхромхлорид представляет собой смешанную комплексную соль трехвалентного хрома с соляной и стеариновой кислотами. Он подвергается гидролизу по схеме [9]



Возникающий большой положительный заряд гидролизованного продукта, введенного в волокнистую суспензию, обеспечивает закрепление его молекул на поверхности волокон [32]. Следует отметить, что механизм фиксирования стеаратхромхлоридного комплекса на волокнах состоит из двух стадий. Сначала гидролизованный продукт выступает в качестве типичного катионного проклеивающего вещества, в результате чего закрепление частиц дисперсной фазы осуществляется электростатическими силами притяжения. Затем, уже в процессе сушки, этот комплекс реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с выделением воды, следствием чего является возникновение химических связей между волокнами стеаратхромхлоридного комплекса. Образовавшаяся гидрофобная пленка придает волокнам водоотталкивающие свойства.

Применение представителей этого класса проклеивающих веществ позволяет придать бумаге и картону не только гидрофобность, но и устойчивость к кислотам и щелочам.

Реактивные синтетические проклеивающие вещества обладают высокой чувствительностью к ионам алюминия. Поэтому обратная вода должна быть очищена от ионов этого электролита. Реакция между функциональными группами стеаратхромхлоридного комплекса и гидроксильными группами целлюлозы протекает при повышенной температуре в течение определенного времени. Максимальная степень проклейки бумаги и картона устанавливается после их хранения на протяжении 1–3 дней.

Теоретический расход стеаратхромхлорида определяется количеством полимера, достаточным для образования на поверхности целлюлозных волокон мономолекулярного слоя эфира. Обычно он составляет 0,02% от массы абсолютно сухого волокна. На практике расход этого соединения равен 0,1–0,3% от массы абсолютно сухого волокна [1].

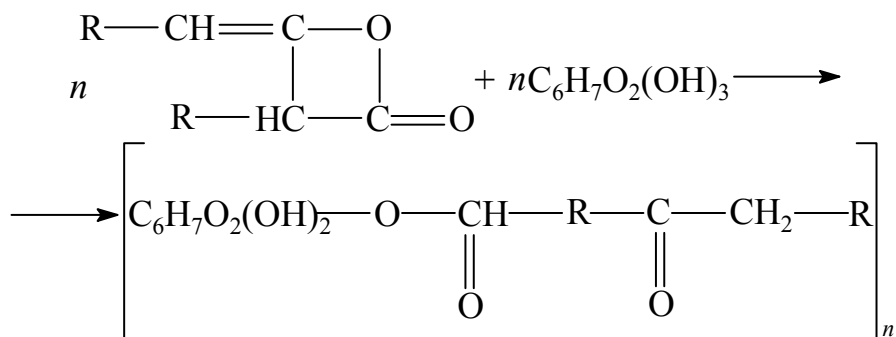
Однако наряду с преимуществами реактивные проклеивающие вещества имеют следующие недостатки:

- низкая устойчивость при хранении (не более месяца даже при температуре 24°C);
- разрушение эмульсии при сильном охлаждении;
- сложность утилизации сухого оборотного брака, образующегося в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины и на продольно-резательном станке;
- повышенная чувствительность к ионам алюминия, незначительный избыток которых приводит к ухудшению гидрофобности бумаги и картона.

Следовательно, реактивные синтетические проклеивающие вещества являются эффективными для целлюлозных масс, содержащих волокна с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильные группы). Последние образуют с этими веществами гидрофобные эфиры, что обеспечивает волокнам водоотталкивающий (гидрофобный) эффект.

3.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОКЛЕЙКИ БУМАЖНЫХ МАСС

Применение димеров алкилкетенов (АКД) основано на реакции этерификации алкилкетена (ненасыщенный лактон) с гидроксильными группами целлюлозы [33] с образованием гидрофобных бета-кетозэфиров:



В реакцию вступают лишь внешние гидроксильные группы целлюлозных микрофибрилл. Поэтому на их поверхности появляются гидрофобные радикалы R, придающие бумажному листу водоотталкивающие свойства. Реакция между димером алкилкетеном и гидроксильными группами волокон значительно ускоряется с повышением температуры. Максимальная степень проклейки устанавливается после хранения бумаги в течение 1–3 сут. Теоретический расход димера алкилкетена для образования на поверхности волокон мономолекулярного слоя эфира составляет 0,02% от абсолютно сухого волокна. На практике расход димера алкилкетена находится в пределах 0,1–0,5% от абсолютно сухого волокна [33].

Эмульсии АКД особенно пригодны для проклейки специальных видов бумаги, для которых регламентируются кислото- и щелочеустойчивость, долговечность и термическая стабильность. Процесс проклейки проводят в кислой, нейтральной или щелочной средах. Для интенсификации процесса фиксации димеров алкилкетенов на волокнах рекомендуется использовать поливиниламин, катионный крахмал или четвертичные соли аммония [34].

Частицы воска, присутствующие в эмульсиях АКД и стабилизированные крахмалом, в отличие от частиц дисперсной фазы канифольных и парафиновых эмульсий, образуют химическую связь с реакционноспособными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных волокон. Это важный момент для понимания механизма проклейки. Если положительно заряженная частица клея (например, канифольного или парафинового) закреплена на поверхности отрицательно заряженного волокна за счет действия электростатических сил, то частицы воска АКД закреплены химической связью. При смачивании проклеенной бумаги (картона) возникающее расклинивающее действие воды стремится отделить частицу канифольного (парафинового) клея от волокна, в то время как частицы воска АКД связаны с волокном прочной химической связью.

Благодаря механизму химического взаимодействия и высоким водоотталкивающим свойствам гидрофобных групп жирных кислот эмульсия АКД является одним из самых эффективных проклеивающих веществ для массовой проклейки бумаги и картона. Минимальный достигнутый расход товарной эмульсии «Ультрасайз 200» для проклейки целлюлозных масс, используемых для

получения бумаги для печати, составляет около 2 кг/т или всего 300 г воска АКД на 1 т бумаги (картона). Такой расход считается очень низким расходом в технологии получения высококачественных видов бумаги и картона.

Эмульсию «Ультрасайз 200» можно отнести к наиболее эффективным и ресурсосберегающим проклеивающим веществам. В сравнимых условиях эффективность эмульсии АКД фактически в несколько раз выше, чем у гидрофобных клеев на другой основе.

Эмульсия АКД работает преимущественно в нейтральной (рН 6,8–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–8,0) средах.

Наиболее важной целью, к которой необходимо стремиться в процессе проклейки волокнистых суспензий, является фиксация частиц воска, присутствующих в эмульсиях АКД, на поверхности волокон. Этому препятствует целый ряд факторов. Многие дополнительно присутствующие растворенные и диспергированные вещества (особенно анионного характера) препятствуют фиксации частиц АКД на волокне.

Большинство этих веществ принято объединять под общим термином «анионные загрязнения», представляющие собой смесь растворенных веществ и диспергированной мелочи. Они окружают волокна и первыми взаимодействуют с катионными частицами АКД. Это происходит в основном по двум причинам. Первой причиной является высокая удельная поверхность диспергированных частиц примесей. Вторая причина обусловлена наличием у частиц примесей достаточно сильного анионного заряда. Анионные загрязнения, не имея структурного размера, сначала «поглощают» частицы АКД, а затем окружают волокна, препятствуя химическому взаимодействию их гидроксильных групп с молекулами воска АКД.

Для устранения негативного влияния анионных загрязнений на бумажных и картонных предприятиях применяют катионный полимерный фиксатор «Ультрафикс Р-127» (фирма «СКИФ»).

При использовании эмульсий АКД существует особенность. Она заключается в необходимости созревания бумаги и картона, проклеенных этими видами эмульсий. Основная сложность состоит в том, что конечная проклейка полученной продукции проявляется не на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а после ее «отлежки» (хранения) в течение 1–3 сут в отдельных помещениях или на складе. Это связано с тем, что скорость взаимодействия АКД с гидроксильными группами целлюлозы не

очень высокая. На продолжительность созревания бумаги и картона влияет температура их хранения.

Для прогнозирования ожидаемого уровня проклейки бумаги (картона) после полного завершения процесса созревания проводят, как правило, искусственное созревание АКД в бумаге (картоне). Для этого бумагу (картон) выдерживают в сушильном шкафу 10 мин при температуре 110–115°C. После такой термообработки реакция взаимодействия частиц воска АКД с волокнами бумаги (картона) полностью заканчивается, о чем свидетельствует сохранение впитываемости при одностороннем смачивании бумаги (картона) на протяжении последующего времени.

Эффективность применения эмульсий АКД в бумажных и картонных производствах зависит от комплекса основных технологических факторов, к числу которых относятся:

- 1) композиционный состав бумажной массы по волокну;
- 2) место введения АКД;
- 3) pH волокнистой суспензии до и после введения АКД;
- 4) вид и расход других функциональных химических веществ;
- 5) щелочность проклеенной бумажной массы;
- 6) присутствие сульфата алюминия (квасцов);
- 7) использование наполнителя;
- 8) температурный режим сушки бумаги (картона).

Композиционный состав бумажной массы по волокну зависит от вида перерабатываемых волокнистых полуфабрикатов.

По убыванию эффективности проклейки волокнистых суспензий с применением АКД волокнистые полуфабрикаты можно расположить в следующем порядке: целлюлоза из лиственных пород древесины > целлюлоза из хвойных пород древесины > термомеханическая масса > древесная масса > целлюлоза с повышенным содержанием альфа-целлюлозы.

В зависимости от вида целлюлозы обращает на себя внимание следующая убывающая последовательность: сульфатная > нейтрально-сульфитная > сульфитная целлюлоза.

Предпочтительным местом внесения АКД в основной технологический поток являются неразбавленные волокнистые суспензии массоподготовительного отдела. Допускается вводить АКД в разбавленную массу перед напорным ящиком бумагоделательной (картоноделательной) машины. В последнем случае АКД подают в разбавленном виде при концентрации 2–5%.

Увеличение pH от 6,5 до 9,0 сопровождается усилением щелочности и ускорением химических реакций между гидроксильными группами целлюлозы и частицами воска АКД; однако при pH более 9,0 резко возрастает скорость гидролиза АКД, а также начинает гидролизироваться целевой продукт проклейки – целлюлозно-димералкилкетеновый сложный эфир.

Вид и расход других функциональных (упрочняющих, влагопрочных и др.) добавок, а также наполнителей, отбеливателей, красителей и т. д. при определенных условиях может способствовать:

- увеличению удержания проклеивающего вещества в мокрой части бумагоделательной (картоноделательной) машины;
- улучшению распределения частиц АКД в межволоконном пространстве;
- повышению равномерности ориентации частиц АКД по отношению к гидроксильным группам целлюлозы;
- ускорению химического взаимодействия частиц АКД с гидроксильными группами целлюлозных волокон в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины;
- увеличению химической активности гидроксильных групп целлюлозных волокон.

Щелочность проклеенной бумажной массы способствует повышению эффективности применения эмульсии АКД. Для того чтобы обеспечить щелочность (pH 7,5–8,0), в качестве наполнителя используют CaCO_3 .

Присутствие сульфата алюминия (квасцов) в небольших количествах (примерно 0,1% от массы абсолютно сухого волокна) оказывает общее положительное действие, что объясняется связыванием нежелательных анионов и удержанием мелкого волокна (мельштоффа).

Применение наполнителя влияет на гидрофобность бумаги и картона, проклеенных эмульсией АКД. Щелочные наполнители CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ оказывают менее отрицательное воздействие, чем каолин, тальк и двуокись титана.

Температурный режим сушки бумаги (картона) влияет на скорость и полноту химических реакций, протекающих между димерами алкилкетенов, присутствующих в эмульсии АКД, и гидроксильными группами целлюлозных волокон. Эти реакции начинают протекать при температуре 110–120°C и ускоряются при температуре 130–135°C. Однако они полностью завершаются

на протяжении 1–3 сут, когда бумаге (картону) дают возможность «отлежаться».

Применение препарата «Ультрасайз R-ASA», условно называемого клеем АСА, является целесообразным в том случае, когда волокнистая суспензия получена из первичных волокнистых полуфабрикатов – различных видов беленой целлюлозы. Для макулатурных волокон этот препарат является менее эффективным, поскольку значительно сокращается количество свободных гидроксильных групп, способных участвовать в химических реакциях с молекулами этого реактивного проклеивающего вещества. Клей АСА работает в достаточно широкой области рН – от слабокислой до слабощелочной (в диапазоне от 5,0 до 8,5).

Клей АСА обладает способностью взаимодействовать с целлюлозным волокном с образованием химической эфирной связи, являющейся гидрофобной. Эта химическая реакция протекает быстро, и развитие проклейки завершается, как правило, уже на бумагоделательной (картоноделательной) машине. Благодаря химической связи и высоким водоотталкивающим свойствам образовавшихся гидрофобных групп олефинов клей АСА является одним из самых эффективных проклеивающих веществ, уступая незначительно эмульсии АКД.

Клей АСА взаимодействует достаточно быстро не только с целлюлозой, но и с водой. При этом он гидролизует и теряет свою проклеивающую способность. Поэтому проклеивающие эмульсии на основе АСА готовят непосредственно перед использованием на бумажной (картонной) фабрике и сразу подают в бумажную массу.

Рабочую эмульсию клея АСА из препарата «Ультрасайз R-ASA» готовят на клейстере крахмала или на водных растворах катионных синтетических смол, являющихся по своему назначению аналогами катионного крахмала. Сразу после приготовления рабочей эмульсии АСА начинается его взаимодействие с водой. Протекающий процесс гидролиза снижает проклеивающую способность АСА. Это взаимодействие идет тем интенсивнее, чем выше температура эмульгирующего (крахмального) вещества. Поэтому очень важно подать такую эмульсию в бумажную массу сразу после ее приготовления.

Основными преимуществами клея АСА перед эмульсией АКД являются быстрое взаимодействие его частиц с волокном и

практически полное созревание проклейки на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а также более экономичная транспортировка (концентрированный безводный продукт) и допустимое хранение при слабо отрицательных температурах.

Недостатков при практическом применении клея АСА в сравнении с эмульсией АКД больше. К ним относятся:

1) необходимость использования дорогостоящего оборудования для приготовления рабочей эмульсии АСА непосредственно на бумажной (картонной) фабрике;

2) отсутствие реального контроля за процессом приготовления рабочей эмульсии АСА;

3) возникающие отложения на оборудовании и одежде бумагоделательных (картоноделательных) машин из-за протекающего быстрого гидролиза АСА после приготовления эмульсии и подачи в бумажную массу;

4) при недостаточно хорошем удержании эмульсии АСА в бумаге (картоне) часть частиц уносится с регистровой водой на стадии обезвоживания проклеенной бумажной массы на сеточном столе бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Исходя из комплекса достоинств и недостатков, клей АСА имеет бесспорное преимущество перед эмульсией АКД лишь там, где по технологическим соображениям проклейку бумаги (картона) необходимо получать сразу на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Применение препарата «Ультрасайз КА» является целесообразным для решения задач проклейки в кислой среде (рН 4,5–6,5). Расход по сухому веществу находится в пределах 8–12 кг/т. Для практического использования этого проклеивающего вещества требуется электролит (глинозем, квасцы или сульфат алюминия). Электролит эффективно работает при дозировках его в бумажную массу в соотношении «Ультрасайз КА» : электролит = 1,0 : 1,5. Оптимальным волокнистым полуфабрикатом является целлюлоза. В макулатурных массах этот препарат также применяют, однако его расход должен быть увеличен на 20–60%.

Если бумажная масса имеет повышенную щелочность (рН превышает 7,0), то расход электролита должен снизить ее рН до 6,5 и более – до рН 4,5. При рН более 7,5 проклейка также развивается, однако эффективность ее снижается.

Эффективной проклейке препаратом «Ультрасайз КА» (в частности, «Ультрасайз КА-250А» и «Ультрасайз КА-300А») препятствуют и способствуют следующие факторы. Проклейку ухудшают недостаточно очищенная производственная вода и колебания свойств речной воды. По составу сырья неблагоприятное влияние оказывает низкосортная макулатура, содержащая значительное количество древесной массы, наполнителя, силикатного клея и остатки мелованного покрытия. Высокая замкнутость производственной оборотной воды также приводит к ухудшению проклейки, хотя проблема биозагрязнения и биообрастания потока в кислой среде не так актуальна, как в нейтральной.

При проклейке бумаги и картона препаратом «Ультрасайз КА» в присутствии значительного количества электролита бумажная масса и вода достаточно эффективно очищаются от анионных загрязнений благодаря протекающему коагуляционному процессу. Однако присутствие в бумажной массе электролита требует дополнительного использования удерживающих средств, среди которых положительно зарекомендовали себя полиакриламид, катионный крахмал и полимерные смолы марок «Ультрарез DS».

Основными достоинствами препарата «Ультрасайз КА» являются: легко управляемая проклейка на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины и способность проклеивать небеленые полуфабрикаты высокого и сверхвысокого выхода, а также макулатуру. К числу основных недостатков можно отнести высокие расходы этого препарата и электролита, а также все недостатки производства бумаги и картона в кислой среде.

Применение эмульсии *Agupel* имеет следующие особенности. Она сохраняет свои свойства лишь в течение месяца при температуре 24°C. Сильное охлаждение эмульсии вызывает нарушение ее агрегативной устойчивости. Эмульсия обладает повышенной чувствительностью к ионам алюминия, поэтому даже незначительный их избыток отрицательно сказывается на результатах проклейки.

Использование *стеаратхромхлорида* основано на том, что его частицы адсорбируются волокнами за счет электростатического взаимодействия. Под действием высокой температуры в процессе сушки его молекулы реагируют с гидроксильными группами целлюлозы с протекающей полимеризацией продукта. Образовавшаяся мономолекулярная гидрофобная пленка придает бумаге

и картону водоотталкивающие свойства. Стеаратхромхлоридный комплекс фиксируется на поверхности волокон без электролита и пригоден для проклейки пористых видов бумаги и картона.

Применение бензилбензойной и диарилпропионовой кислот основано на протекании адсорбционно-электростатического взаимодействия в присутствии электролита. Установлено [18–34], что кислоты, не содержащие в молекуле алкильных заместителей, бумагу не проклеивают; с ростом числа заместителей эффективность кислот увеличивается, и при наличии 5 и более метильных групп эти кислоты по проклеивающей способности превосходят канифоль.

Бензилбензойные (ББК) и диарилпропионовые (ДМКПК) кислоты используют для проклейки высококачественных видов бумаги и картона [18, 35, 36]. Технология проклейки бумажных масс синтетическими заменителями не отличается от канифольной.

Рабочие эмульсии готовят нейтрализацией кислот водным раствором каустической соды, причем из ДМКПК получают нейтральный, а из ББК – белый клей с массовым содержанием свободной смолы около 25%. Частицы этих эмульсий осаждаются на поверхности волокон сернокислым алюминием с доведением рН массы до 4,5–5,2.

Механизм проклейки бумаги и картона с применением ББК и ДМКПК аналогичен механизму действия канифольного клея [35]. При этом по проклеивающим свойствам ББК и ДМКПК превосходят канифоль.

Использование производных фенантрена и флуорена, моделирующих природную канифоль как по химической природе, так и по технологии применения [27], осуществляют по традиционной технологии. Синтезированные аналоги канифоли (изопропиленфенантренкарбоновые и изопропилфлуоренкарбоновые кислоты) используют для проклейки целлюлозных масс [37]. Рабочую эмульсию на основе производных фенантрена и флуорена готовят аналогично канифольной эмульсии.

Применение нефтеполимерных смол, являющихся эффективными заменителями канифоли, основано на замене белого канифольного клея [21]. Технология использования проклеивающей композиции на основе пиропласта-2 не отличается от традиционного способа проклейки [21, 22]. В волокнистую суспензию сначала вводят приготовленную дисперсию, а затем после тщательно-

го перемешивания добавляют сульфат алюминия до достижения значений pH 4,0–4,5.

При расходе нефтеполимерных смол, равном 2% от абсолютно сухого волокна, обеспечивается степень проклейки по штриховому методу 2 мм. При этом впитываемость при одностороннем смачивании находится в пределах 15–21 г/м². Важно, что нефтеполимерные смолы повышают физико-механические показатели бумаги и картона. Например, сопротивление излому возрастает на 55% для оберточной и в 2 раза для писчей бумаги, разрывная длина и сопротивление продавливанию увеличиваются на 20 и 22% соответственно.

Для достижения требуемого эффекта проклейки при применении пиропласта-2 большое значение имеет правильное проведение процесса сушки бумаги и картона. В первой стадии сушки бумаги и картона, когда сухость полотна достигает 60%, температура сушильных цилиндров не должна превышать 80°C. Во второй стадии сушки ее необходимо увеличить до 125–130°C. Это связано с температурой плавления и спекания образовавшихся проклеивающих комплексов.

Правильное проведение процесса проклейки с использованием нефтеполимерных смол и режима сушки бумаги (картона) обеспечивает необходимую степень проклейки, сравнимую с проклейкой канифольным клеем при расходе последнего 2–3% от абсолютно сухого волокна.

Недостатком проклеивающих композиций, полученных на основе нефтеполимерных смол, является снижение белизны бумаги и картона. Поэтому их целесообразно применять для проклейки бумаги и картона, для которых белизна не регламентируется.

Использование полимерных клеев основано, как правило, на их совместном применении с проклеивающими веществами на канифольной основе. Это объясняется тем, что стиромаль-5 сам обладает невысокой проклеивающей способностью из-за повышенного содержания в нем гидрофильных кислотных групп. Эффект проклейки возникает при смешении стиромалья-5 с проклеивающим веществом на канифольной основе в пропорции 50 : 50 [38].

Технология проклейки бумажных масс (целлюлозных и макулатурных) с использованием полимерных клеев является традиционной, поскольку осуществляется в присутствии электролита при pH 4,5–5,0. Смешение двух проклеивающих веществ (синтетического

и природного) проводят как в пастообразных состояниях, так и в виде рабочих эмульсий концентрацией 20–50 г/л. Применение такой смеси сопровождается увеличением разрывной длины на 20–25%, возрастанием удержания наполнителя на 15–20% и сохранением белизны бумаги (картона). Поэтому стиромаль-5 целесообразно добавлять при производстве высококачественных видов бумаги (картона), для которых расход проклеивающего вещества на канифольной основе является повышенным и к белизне предъявляются высокие требования.

Использование стиромалья-5 способствует также улучшению качества мелованных видов бумаги и картона, о чем свидетельствует увеличение прочности их поверхности к выщипыванию, а также повышение красковосприимчивости мелованного покрытия и улучшение равномерности печати.

Таким образом, эффективность применения каждого вида синтетического проклеивающего вещества зависит от его структуры и физико-химических свойств, а также от состава бумажных масс и способов введения его в основной технологический поток.

Лабораторная работа № 2 **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ** **БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ** **И МАКУЛАТУРНЫХ МАСС, СОДЕРЖАЩИХ** **СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРОКЛЕИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

Цель работы: изготовить образцы бумаги (картона) из целлюлозных и макулатурных масс, содержащих различное количество проклеивающих веществ; освоить методики испытания бумаги (картона) и определить массу 1 м² образцов бумаги (картона), толщину, плотность, сопротивление разрыву, разрывную длину, сопротивление излому, впитываемость при одностороннем смачивании и белизну.

Сырье, химикаты и оборудование: целлюлоза, макулатура, проклеивающие вещества (клей марки ТМ, клеевой состав ТМВС-2, клеевая композиция ТМВС-2Н и водная эмульсия димеров алкилкетенов АКД), упрочняющие добавки (катионный крахмал, Mela-pret), наполнители (каолин, двуокись титана, мел), коагулянты

(глинозем, сульфат алюминия), аналитические весы, технические весы, лабораторный дезинтегратор марки БМ-3, лабораторный ролл, мерный цилиндр (500 см³), прибор СР-2, индикаторная универсальная бумага, листоотливной аппарат, толщиномер ТНБ, динамометр МБ-30-2М, аппараты И-1-2, Р-1, прибор Кобба, фотометр.

Выполнение работы. Получение образцов бумаги осуществляется в соответствии с вариантом. Преподаватель указывает вид бумаги, вид проклеивающего вещества, наполнителя, степень помола волокнистых материалов и др. Варианты по композиционному составу бумаги представлены в табл. 3.4. В соответствии с показателями заданного вида бумаги необходимо рассчитать количество волокнистых материалов, клея, наполнителя и других веществ, входящих в композицию по заданию.

Из полученной композиции бумажной массы изготавливают образцы бумаги при заданной массе 1 м² бумаги. Целлюлозу (макулатуру) распускают в дезинтеграторе марки БМ-3 и размалывают в лабораторном ролле до заданной степени помола по стандартной методике. Для изготовления образцов бумаги с заданной массой 1 м² отбирают необходимое количество массы ($C = 1\%$). Методика расчета подробно описана в лабораторной работе № 1. Затем в соответствии с заданием рассчитывают количество волокнистой массы по целлюлозе и макулатуре.

В отобранную пробу массы, содержащую расчетное количество целлюлозы и макулатуры, последовательно вносят расчетные количества упрочняющей добавки, проклеивающего вещества, наполнителя и необходимое количество коагулянта до достижения заданного значения рН массы.

Введение в бумажную массу каждого компонента осуществляют с учетом концентрации (C_i , %) приготовленных растворов, эмульсий и суспензий. Например, для упрочняющей добавки $C_1 = 1\%$, для проклеивающего вещества $C_2 = 2\%$, для наполнителя $C_3 = 10\%$ и для коагулянта $C_4 = 10\%$. Количество дозируемого i -го компонента K_i , г, рассчитывают по формуле

$$K_i = \frac{gP_i}{C_i},$$

где g – масса 1 м² бумаги, г; P_i – расход i -го компонента, % от абсолютно сухого волокна; C_i – концентрация i -го компонента, %.

**Варианты композиционного состава бумажной массы
при изготовлении образцов бумаги**

Номер варианта	Масса 1 м ² , г	Состав бумаги по волокну, %		Упрочняющая добавка		Проклеивающее вещество		Наполнитель		Коагулянт (до pH массы)
		целлюлоза (40°ШР)	макулатура (40°ШР)	вид	расход, % от а. с. в.	вид клея	расход, % от а. с. в.	вид	расход, % от а. с. в.	
Вариант 1 (бумага для печати офсетная)	65	100	–	Melapret	0,5	АКД	0,2	Каолин	6	6,5–7,5
	70	–	100		0,6		0,4		8	
	75	70	30		0,7		0,6		10	
	80	50	50		0,8		0,8		12	
Вариант 2 (бумага- основа для гофрирования)	110	50	50		0,6	АКД	0,2	–	–	6,5–7,5
	115	30	70		0,6	АКД	0,4			6,5–7,5
	120	20	80		0,8	ТМ	1,0			4,5–5,2
	125	–	100		0,8	ТМ	1,5			4,5–5,2
Вариант 3 (картон для плоских слоев гофрокартона)	170	50	50		0,5	ТМ	1,0	Мел	8	4,8–5,2
	175	30	70		0,7		1,2		8	
	180	20	80		0,9		1,4		10	
	185	–	100		1,0		1,5		12	

После добавления каждого компонента в бумажную массу тщательно перемешивают систему на протяжении 2–3 мин.

Изготовление образцов бумаги осуществляют на листоотливном аппарате по стандартной методике. После этого образцы бумаги подвергают термообработке при 125–130°C в течение 1 мин с каждой стороны.

Определение физико-механических, гидрофобных и печатных свойств бумаги и картона выполняют в соответствии со стандартными методиками, изложенными в подразделе 1.6.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Общая классификация синтетических проклеивающих веществ, применяемых в технологии бумаги и картона.

2. Свойства неактивных проклеивающих веществ и особенности их использования.

3. Достоинства и недостатки катионных проклеивающих веществ. Основные виды и их свойства.

4. Виды и свойства анионных проклеивающих веществ.

5. Характеристика полимерных клеев и особенности их применения.

6. Характеристика и свойства реактивных проклеивающих веществ.

7. Свойства и способы получения проклеивающих веществ на основе димеров алкилкетенов.

8. Свойства и методы получения проклеивающих веществ на основе ангидрида алкенилянтарной кислоты.

9. Свойства и способы получения дисперсии на основе модифицированной канифоли.

10. Особенности проклейки бумажных масс с использованием димеров алкилкетена.

11. Способы повышения степени проклейки бумаги и картона.

12. Особенности технологии проклейки бумажных масс с применением ангидрида алкенилянтарной кислоты.

13. Недостатки использования клея на основе ангидрида алкенилянтарной кислоты (АСА) в сравнении с клеем на основе димеров алкилкетенов.

14. Особенности технологии проклейки бумажных масс с применением дисперсий на основе модифицированной канифоли.

15. Особенности технологии проклейки бумажных масс с использованием производных фенантрена и флоурена, нефтеполимерных смол.

16. Особенности технологии проклейки бумажных масс с применением полимерных клеев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические материалы для проклейки бумаги / В. В. Афанасьева [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 40 с.

2. Козичи, Такао. Химикаты для бумажного производства. Настоящее и будущее / Такао Козичи // Камипа гикёси. – 1977. – Т. 31, № 8. – С. 529–537.

3. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002– . – Т. 3: Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3: Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности / Е. А. Гаврилиди [и др.]. – 2012. – 294 с.

4. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб.: Политехника, 2013. – 295 с.

5. Блинущова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинущова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.

6. Энгельгард, Г. Проклейка бумаги / Г. Энгельгард, К. Гранич, К. Риттер. – М.: Лесная пром-сть, 1975. – 223 с.

7. Лаптанович, И. В. Производство заменителей канифоли в Японии / И. В. Лаптанович // Лесохимия и подсочка. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1979. – С. 12–13. – (Обзорная информация / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти).

8. Casey, J. Pulp and Paper / J. Casey // Chemistry and Chemical Technology. – 1960. – Vol. 2. – P. 1078–1079.

9. Литвинова, Г. Н. Для улучшения проклейки бумаги / Г. Н. Литвинова, А. И. Гребенева, Н. В. Макаровская // Бумажная промышленность. – 1985. – № 4. – С. 16–17.
10. Проклейка темной бумаги и картона: а. с. 26287 НРБ / И. В. Оризарски. – Оpubл. 26.03.1979.
11. Проклеивающее средство для бумаги: заявка 2819039 ФРГ / W. Bonin, F. Muller, H. Baumgen. – Оpubл. 08.11.1979.
12. Проклеивающее средство для бумаги и способ его получения: заявка 3046981 ФРГ / W. Bonin, P. Mummenhoff, H. Baumgen. – Оpubл. 08.07.1982.
13. Проклеивающий состав, диспергирующийся в жесткой воде: заявка 58-120892 Япония / Каватани Кимио, Мицуо Тэцуро. – Оpubл. 18.07.1983.
14. Проклеенная бумага, способ производства проклеенной бумаги и проклеивающий агент: пат. 2107121 SE / Э. Линдгрэн, Л. Нильссон, У. Карлсон. – Оpubл. 20.03.1998.
15. Проклеивающая композиция для бумажного производства: заявка 54-15010 Япония / Нагано Митио, Такахаси Йосио. – Оpubл. 03.02.1979.
16. Средство для проклейки бумаги: заявка 2750070 ФРГ / V. Kulisch, F. Schulde. – Оpubл. 10.05.1979.
17. Иванов, Г. А. Старение бумаги (обзор) / Г. А. Иванов, Д. М. Фляте. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1971. – 27 с.
18. Завьялова, О. К. Применение бензилбензойных кислот в качестве заменителей канифоли в производстве клееной бумаги / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, М. А. Филатенкова // Целлюлоза, бумага и картон. – 1976. – № 1. – С. 3–4.
19. Заменители канифоли для проклейки бумаги и других целей / О. К. Соколова [и др.] // Лесохимия и подсочка. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1983. – 37 с. – (Обзорная информация / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти).
20. Жиганов, В. И. Опыт внедрения заменителей канифоли и новых эффективных канифольных продуктов в различных отраслях народного хозяйства / В. И. Жиганов, Л. Т. Корякина, Е. Е. Щетинина. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1982. – 17 с. – (Обзорная информация / ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. по матер.-техн. снабжению).

21. Пузырев, С. А. Нефтеполимерные смолы для проклейки бумаги / С. А. Пузырев, С. П. Кречетова, Е. М. Варшавер. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1979. – 24 с.
22. Стаильский, С. С. Проклеивающие материалы на основе нефтеполимерных смол / С. С. Стаильский, Ю. А. Крылатов. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1986. – 48 с.
23. Гадуашвили, В. М. Применение кремнийорганических соединений в производстве бумаги / В. М. Гадуашвили, О. В. Богданова, Г. Б. Орехова // Целлюлоза, бумага и картон. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1983. – 44 с. (Обзорная информация / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти).
24. Hiemstra, P. Wahl der richtigen Leimungsmethode / P. Hiemstra, U. Ruegger // Wochenblatt fur Pap. – 1975. – Tom 103, № 7. – S. 263–268.
25. Лапин, В. В. Стабилизация дисперсий канифоли водорастворимыми солями сополимерами стирола с малеиновым ангидридом / В. В. Лапин, В. В. Афанасьева // Коллоидный журнал. – 1979. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 1187–1189.
26. Гадуашвили, В. М. Синтетические заменители канифоли / В. М. Гадуашвили // Бумажная промышленность. – 1968. – № 1. – С. 9.
27. Способ обработки бумажной массы: а. с. 604892 СССР / В. А. Волков, Ю. А. Крылатов, Л. И. Чекунина, Г. Д. Харлампович, Н. Л. Дьяченко, Ю. Г. Хайбулин, М. Г. Шишов, Г. Г. Борова. – Опубл. 30.04.1978.
28. Полуйко, Е. Г. Синтетический проклеивающий агент для бумажного производства / Е. Г. Полуйко, В. В. Афанасьева, В. А. Волков // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1975. – № 8. – С. 9–11.
29. Волков, В. А. Эффективные добавки в бумажную массу / В. А. Волков, Ю. А. Крылатов, В. В. Афанасьева // Бумажная промышленность. – 1976. – № 6. – С. 6–7.
30. Волков, В. А. Влияние проклеивающих материалов на белизну бумаги / В. А. Волков, Л. И. Чекунина // Бумажная промышленность. – 1977. – № 8. – С. 20–22.
31. Пшеничников, В. С. Регулирование свойств бумаги введением в состав высокомолекулярных соединений / В. С. Пшенич-

ников, В. А. Волков, Д. А. Татиев // Полиграфия. – 1977. – № 1. – С. 23–31.

32. Davison, R. W. The sizing of paper / R. W. Davison // TAPPI. – 1975. – Vol. 58, № 3. – P. 48–57.

33. Перекальский, Н. П. Проклейка бумаги димерами алкилкетенов / Н. П. Перекальский, Л. Н. Антонович, З. М. Крюкова // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП по материалам работ проблемной и научных лабораторий. – М., 1964. – Вып. 12. – С. 224–231.

34. Баринов, П. Г. Синтетические заменители канифоли / П. Г. Баринов, Н. А. Затекин // Бумажная промышленность. – 1968. – № 11. – С. 9.

35. Завьялова, О. К. Структура клеевого осадка ди-(*м*-ксилил)-пропионовой кислоты – заменителя канифоли / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, Д. М. Фляте // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП. – Л., 1976. – Вып. 4. – С. 23–26.

36. Завьялова, О. К. Применение ди-(*м*-ксилил)-пропионовой кислоты для проклейки бумаги / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, В. А. Волков // Целлюлоза, бумага и картон. – 1975. – № 35. – С. 6–7.

37. Способ проклейки бумажной массы: а. с. 657102 СССР / В. А. Волков, Ю. А. Крылатов, Г. Д. Харлампович. – Оpubл. 15.04.1979.

38. Друганова, Л. А. Глютималь – заменитель канифоли на основе нефтеполимерных смол / Л. А. Друганова, К. И. Кожанова, Е. Г. Полуйко // Сб. тр. / ЦНИЛХИ. – Горький, 1978. – Вып. 26. – С. 126–127.



СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКОВЫЕ ЛАТЕКСЫ

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Синтетические каучуковые латексы (далее – латексы) широко применяют в бумажных и картонных производствах, что позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции и область ее использования.

Полученные разнообразные виды бумаги и картона обладают улучшенными показателями качества (гидрофобностью, прочностью и влагонепрочностью) и дополнительно такими специальными свойствами, как пластичность, эластичность, воздухо непроницаемость, термостойкость, кислото- и щелочеустойчивость.

При производстве бумаги (обложечной, упаковочной, мелованной, мешочной и т. д.), картона (полиграфического, тарного и для твердых книжных переплетов), влагостойких обоев и бумажной клеевой широко применяют синтетические каучуковые латексы марок БСК-65/3, СКС-65ГП, СКС-50ГП, ДВХБ-70, ВХВД-65в и «Наирит Л-4». Для проклейки бумажных масс при получении высококачественных видов бумаги и картона (включая бумагу для печати и полиграфический картон) и в производстве мелованных видов продукции часто используют латексы марок БС-50, БСК-65/3, БСНК, СКН-40ИХ, СКН-40ГП и СКН-40С. Для получения бумаги, способной заменить кожу, в волокнистые суспензии вводят латексы марок ДВХБ-70 и ВХВД-65в.

Латексы отличаются технологией получения, что позволяет изменять их структуру, физико-химические и коллоидно-химические свойства.

В настоящее время постоянно расширяется ассортимент латексов, наращиваются объемы их производства и совершенствуются способы их применения в технологии бумаги и картона.

Латексы вводят в бумажные массы. Их используют в меловальных пастах и наносят на поверхность бумаги-основы и картона-основы. Латексами пропитывают бумагу и картон. Их применяют для получения новых видов продукции путем склеивания бумажных материалов между собой и с другими видами нетканых и тканых изделий.

Вид и расход латексов, а также способы их использования влияют на многие свойства бумаги и картона.

4.2. ВИДЫ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Латексы выпускают на многих предприятиях России и за рубежом. Они отличаются структурой, свойствами и областью применения. Крупнотоннажным потребителем латексов являются предприятия целлюлозно-бумажной промышленности.

На бумажных и картонных предприятиях используют следующие виды латексов [1]: бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, винилпиридиновые, винилиденхлоридные, акрилатные, карбоксилатные и хлоропреновые.

Бутадиен-стирольные латексы выпускают в широком диапазоне соотношения мономеров бутадиен : стирол. Варьируя эти соотношения, можно значительно изменять их физико-химические свойства [2]. Полимер латекса марки БС-50, получаемый эмульсионной полимеризацией бутадиена и стирола в соотношении 50 : 50 при высокой температуре до глубокой конверсии мономеров, по свойствам приближается к пластмассам [3]. Дополнительное введение в бутадиен-стирольный латекс нитрильных и карбоксильных групп позволяет получать латекс марки БСНК.

Бутадиен-нитрильные латексы придают бумаге и картону бензо- и маслостойкость. По сравнению с бутадиен-стирольными они имеют более высокую прочность сырого геля и пленок [4]. Увеличение содержания в латексе акрилонитрила выше 40% резко снижает морозостойкость полимера [5]. Для повышения когезионной прочности и механических свойств гелей и вулканизаторов применяют латексы тройных сополимеров бутадиена, нитрилакриловой и метакриловой кислот. На бумажных и картонных предприятиях используют латексы марок СКН-40ИХ, СКН-40ГП и СКН-40С.

Винилпиридиновые латексы получают сополимеризацией винилпиридина (2-винилпиридина, 2-метилпиридина) с бутадиеном и стиролом. Пиридиновые группы обеспечивают полимеру высокую адгезию к волокнам. Промышленность выпускает латексы марок ДМВП-10Х (проводят полимеризацию 90% бутадиена и 10% метилвинилпиридина) и ДСВП-15/15 (содержат 70% бутадиена, 15% стирола и 15% 2-винилпиридина).

Винилиденхлоридные латексы представляют собой продукты сополимеризации винилиденхлорида с винильными или диеновыми сополимерами. В такие латексы при необходимости вводят пластификаторы [6], представляющие собой высококипящие сложные эфиры дибутил- или диоктилфосфата либо трикрезилфосфата. Промышленностью выпускаются латексы марок ДВХБ-70 и ВХВД-65в, представляющие собой сополимеры винилиденхлорида с бутадиеном или винилбутадиеном соответственно. Бутадиен является внутренним пластификатором. Полимеризацию проводят при температуре 50–60°С в присутствии диазоминобензола (инициатор) и олеата аммония (эмульгатор). В последние годы стали производить латекс марки ДВХБ-75, широко применяемый при получении бумажных и картонных изделий, способных заменять кожевенные материалы.

Акрилатные латексы содержат сополимеры акриловых или метакриловых эфиров с винильными либо диеновыми сополимерами. Наибольшее использование получили следующие соединения [7]: метакрилат, метилметакрилат, этилакрилат и бутилакрилат. Содержание эфира в сополимере обычно превышает 60%. Варьируя природу и соотношение мономеров, можно значительно повысить такие свойства бумаги и картона, как озоно-, кислородо- и маслостойкость. На бумажных и картонных предприятиях широко применяют латекс тройного сополимера, представляющего собой полимер типа бутадиен : метилакрилат : метакриловая кислота при их соотношениях 65 : 34 : 1 (латекс марки ДММА-65ГП) и 38 : 60 : 2 (латекс марки ДММА-60-2). Замена метакриловой кислоты на метилакрилат повышает термостойкость латексов и получаемых из них пленок, а также их адгезию не только к волокнам, когда их используют в бумажных массах, но и к поверхности бумаги-основы и картона-основы, когда они присутствуют в нанесенном покрытии (мелованном или немелованном).

Карбоксилатные латексы представляют собой продукты сополимеризации обычных мономеров с карбоновыми кислотами, содержащими винильную группу. Их получают в присутствии анионных поверхностно-активных веществ на основе солей жирных кислот при температуре 30–50°С [1]. В кислой среде такие латексы по коллоидно-химическим свойствам не отличаются от обычных, но при нейтрализации карбоксильных групп резко увеличивается степень их адсорбционной насыщенности [8]. При высоком содержании звеньев метакриловой кислоты набухание полимера в процессе нейтрализации переходит в частичное или полное растворение. В бумажных и картонных производствах широко применяют латекс марки БСК-65/3, содержащий 65% стирола, 32% бутадиена и 3% соединений с карбоксильными группами.

Хлоропреновые латексы отличаются от вышеописанных латексов наличием хлорсодержащих соединений. Такие латексы имеют общее название «Наирит Л». Технология их получения подробно описана в литературе [9]. Разновидностью хлоропренового латекса является латекс сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном [10].

Таким образом, разнообразие синтетических каучуковых латексов, отличающихся структурой, физико-химическими и коллоидно-химическими свойствами, позволяет использовать их в бумажных и картонных производствах при выпуске широкого ассортимента продукции с улучшенными показателями качества.

4.3. ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВЫХ ЛАТЕКСОВ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Современная тенденция развития бумажного и картонного производства характеризуется необходимостью увеличения в композиции производимой продукции более дешевого и доступного волокнистого сырья (вторичного – различных марок макулатуры) взамен дефицитных и дорогостоящих (первичных – разнообразных видов целлюлозы). Поэтому для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) целесообразно использовать латексы [11] – бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, винилпиридиновые, винилиденхлоридные, акрилатные, карбоксилатные и хлоропреновые.

Ниже рассмотрены технологические особенности применения латексов в бумажных массах.

Выбор вида и расхода латекса зависит от его структуры, физико-химических и коллоидно-химических свойств, а также от композиционного состава бумажной массы по волокну и требований, предъявляемых к качеству бумаги и картона. Так, например, для повышения гидрофобности и прочности электроизоляционного картона используют латексы марок СКС-30ИХ и СКС-50И [12], для дополнительного увеличения влагонепроницаемости тарного картона и мешочной бумаги – СКС-75К [13] и хлоропреновый латекс Л-7 [14], для получения высококозольных видов бумаги – СКС-65ГП [15], для повышения рилуемости переплетного картона и стойкости его рельефа к тиснению – БСК-65/3 [16].

Для целенаправленного улучшения физико-механических показателей клееных видов бумаги и картона и придания им специальных свойств (например, повышенной прочности бумажного листа в сухом и во влажном состояниях, эластичности, пластичности и др.) латексы дозируют в бумажную массу после ее размола [17, 18] и реже перед ее размолотом [19, 20].

Для адгезии частиц осадка каучука на поверхности волокон применяют сульфат алюминия [11–20]. При этом процесс проклейки бумажных масс (целлюлозных и макулатурных) осуществляют преимущественно в кислой среде (рН 4,4–5,6). Однако при определенных условиях, когда правильно подобраны вид и расход латекса, процесс проклейки бумажных масс может протекать при значениях рН, приближающихся к нейтральной области, когда они повышаются от 5,6 до 6,8.

Эффективность использования латексов, как впервые показал профессор В. Л. Колесников, значительно возрастает в результате снижения гранулометрического состава частиц осадка каучука и, следовательно, увеличения степени их удержания в структуре бумажного полотна [21]. Это достигается целенаправленным изменением физико-химических свойств каучуковых частиц путем введения в их структуру расчетных количеств коллоидно-химических регуляторов, в качестве которых целесообразно применять поверхностно-активные вещества [22]. При этом кинетика процесса электролитной коагуляции латексов оказывает существенное влияние на технологию их использования для проклейки бумажных масс и физико-механические показатели полученных из них различных видов бумаги и картона [23, 24].

Замена традиционного процесса латексной проклейки в режиме гомокоагуляции [12–14, 16–20] на более эффективный режим гетероадагуляции [21–24] сопровождается улучшением равномерности распределения и повышением прочности фиксации частиц осадка каучука на поверхности волокон. Это значительно расширяет возможности применения латексов в бумажных массах [25], изготовленных из целлюлозных и макулатурных волокон. Кроме того, увеличивается степень удержания частиц осадка каучука в структуре бумаги и картона на сеточном столе бумаго- и картоноделательных машин, что способствует снижению загрязненности оборотных и сточных вод и, следовательно, обеспечивает повышение экологичности предприятий [26].

Отличительной особенностью технологии переработки мокрого и сухого оборотного брака, образующегося при производстве бумаги и картона с латексной проклейкой, по сравнению с технологией утилизации распущенного оборотного брака бумаги с обычной канифольной проклейкой является исключение стадии его повторной проклейки [27]. Это позволяет сократить на 15–18% расходы химикатов для проклейки бумаги и картона [28].

Установлено [29, 30], что при роспуске мокрого оборотного брака бумаги, волокнистая масса которой проклеена латексом в режиме гомокоагуляции, в результате механических воздействий от поверхности волокон отрывается 75–80% частиц осадка каучука, а в случае обеспечения гетероадагуляции – не более 30%. Остальные частицы осадка каучука остаются на поверхности волокон, что позволяет заменить традиционную стадию повторной проклейки распущенного мокрого оборотного брака на стадию его «доклейки» с учетом фактического содержания частиц осадка каучука в распущенном мокром браке.

Содержание частиц осадка каучука на поверхности волокон распущенного сухого брака на 15–17% выше, чем в мокром браке этой же бумаги [31]. Это объясняется проявлением вязкотекучих свойств частиц осадка каучука при термическом воздействии на бумажное (картонное) полотно в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины и последующим проникновением поверхностных макромолекул через границу раздела контактирующих фаз, сопровождающимся застекловыванием полимерных каучуковых частиц на поверхности волокон [32, 33].

При оптимальных условиях переработки мокрого и сухого оборотного брака максимально сохраняются его бумагообразующие свойства [30, 33] за счет минимального отрыва от поверхности волокон частиц осадка каучука [31]. При этом снижается загрязненность оборотных и сточных вод [26], что позволяет сократить расход свежей воды от 50 до 27 м³/т, т. е. в 1,8 раза.

Таким образом, латексная проклейка бумажных масс в режиме гетероадагуляции улучшает свойства бумаги и картона, а также способствует решению экологических проблем за счет снижения отрицательного воздействия предприятий на окружающую среду.

Лабораторная работа № 3 **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ БУМАГИ** **И КАРТОНА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ И МАКУЛАТУРНЫХ** **МАСС, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКОВЫЕ** **ЛАТЕКСЫ**

Цель работы: изготовить образцы бумаги (картона) с применением синтетических каучуковых латексов; определить физико-механические показатели качества образцов бумаги (картона).

Сырье, химикаты и оборудование: целлюлоза, макулатура, синтетические каучуковые латексы (БС-50, БСК-65/3, БСНК, СКН-40ИХ, СКН-40ГП и СКН-40С, ДВХБ-70, ВХВД-65в и др.), электролит (10%-ный раствор сульфата алюминия), дезинтегратор марки БМ-3, лабораторный ролл, листоотливной аппарат Rapid-Ketten, рН-метр, приборы для испытания образцов бумаги (разрывная машина РМБ-30-2М, аппараты Р-1, И-1-2, ВП-2 и Кобба).

Выполнение работы. Композиционный состав бумаги по волокну, расходные параметры ее получения представлены в таблице.

Целлюлозу (макулатуру) распускают в дезинтеграторе марки БМ-3 и размалывают в лабораторном ролле до заданной степени помола по стандартной методике. Для изготовления образцов бумаги с заданной массой 1 м² отбирают необходимое количество массы (С = 1%). Методика расчета подробно описана в лабораторной работе № 1. После этого в водно-волокнустую суспензию последовательно дозируют расчетные количества 10%-ного синтетического каучукового латекса и электролита до требуемого значения рН.

**Варианты составов целлюлозных и макулатурных масс,
содержащих синтетические каучуковые латексы**

Номер варианта	Масса 1 м ² , г	Вид волокнистого полуфабриката (степень помола), %		Химические вещества	
		целлюлоза	макулатура	латекс, % от а. с. в.	электролит (до pH)
Вариант 1	60	100 (30°ШР)	–	1	5,5
				2	
				3	
Вариант 2	65	100 (50°ШР)	–	1	5,5
				2	
				3	
Вариант 3	70	–	100 (30°ШР)	1	5,5
				2	
				3	
Вариант 4	80	–	100 (50°ШР)	1	5,5
				2	
				3	
Вариант 5	90	50 (30°ШР)	50 (30°ШР)	1	5,5
				2	
				3	
Вариант 6	100	50 (50°ШР)	50 (50°ШР)	1	5,5
				2	
				3	

После введения в массу каждого компонента осуществляют тщательное перемешивание системы в течение 2–3 мин. Из полученной бумажной массы изготавливают образцы печатных видов бумаги на листоотливном аппарате по стандартной методике. Сушат образцы бумаги при температуре 115–120°С.

Испытание образцов бумаги и картона. Изготовленные образцы бумаги испытывают по стандартным методикам и определяют следующие показатели качества: на разрывной машине РМБ-30-2М – разрушающее усилие в сухом и во влажном состояниях, влагопрочность; на аппарате И-1-2 – сопротивление излому; на аппарате Р-1 – сопротивление раздиранию; на аппарате ВП-2 – воздухопроницаемость и на приборе Кобба – впитываемость при одностороннем смачивании.

Результаты испытаний заносят в таблицу, по данным которой делают вывод о влиянии синтетических каучуковых латексов и композиционного состава бумаги на физико-механические показатели качества печатных видов бумаги.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Состав и свойства синтетических каучуковых латексов.
2. Способы придания печатным видам бумаги специальных свойств при использовании синтетических каучуковых латексов.
3. Особенности применения синтетических каучуковых латексов при производстве печатных видов бумаги.
4. Особенности латексной проклейки бумажных масс в режиме гетероадагуляции.
5. Особенности технологии переработки мокрого и сухого оборотного брака, образующегося при производстве бумаги и картона с латексной проклейкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников, В. Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2004. – 286 с.
2. Кузнецов, В. Л. Прогнозирование реологических свойств бутадиен-стирольных латексов / В. Л. Кузнецов, Г. К. Герман, В. В. Черная // Каучук и резина. – 1980. – № 9. – С. 10–21.
3. Полякова, И. И. Исследование условий получения бутадиен-стирольного латекса типа БС-50 с применением эмульгатора типа сульфанола / И. И. Полякова, Т. Б. Госновская, Д. М. Масленкова // Совершенствование способов получения эластомеров и латексов: сб. науч. тр. / ВНИИ синтет. каучука им. С. В. Лебедева, Воронеж. фил.; редкол.: В. В. Моисеев [и др.]. – М., 1980. – С. 117–121.
4. Кузнецов, В. Л. Свойства бутадиен-нитрильных латексов с гетерогенными глобулами и пленками / В. Л. Кузнецов, Л. Д. Федюкин, Н. П. Петухов // Каучук и резина. – 1977. – № 3. – С. 17–18.
5. Некравцева, В. М. Влияние типа регулятора на свойства бутадиен-нитрильных латексов типа СКН-40С / В. М. Некравцева, Т. И. Есина, Т. П. Комарова // Совершенствование способов получения эластомеров и латексов: сб. науч. тр. / ВНИИ синтет. каучука им. С. В. Лебедева, Воронеж. фил.; редкол.: В. В. Моисеев [и др.]. – М., 1980. – С. 75–79.
6. Кострюкова, Л. И. Синтетические латексы в производстве искусственной кожи / Л. И. Кострюкова, А. П. Писаренко // Синтез латексов и их применение: сб. ст. / Гос. ком. Совета Мини-

стров СССР по химии, Упр. СК и нефтехимии, ВНИИ синтет. каучука им. С. В. Лебедева; под ред. А. В. Лебедева [и др.]. – Л., 1961. – С. 295–300.

7. Кузнецов, В. А. Получение, свойства, модификация и применение синтетических и искусственных латексов / В. А. Кузнецов // Синтетический каучук / под ред. И. В. Гармонова. – Л., 1976. – С. 586–616.

8. Косарева, В. А. Адгезионные свойства стирол-бутадиеновых латексов, модифицированных прививкой метакриловой кислоты / В. А. Косарева, П. И. Рахлин, Р. И. Миркина // Каучук и резина. – 1976. – № 8. – С. 24–26.

9. Страж, А. Г. Синтетические латексы в бумажном производстве / А. Г. Страж, Э. М. Ривин // Бумажная промышленность. – 1969. – № 12. – С. 16.

10. Кузнецов, В. Л. О модификации свойств полимеров латексов / В. Л. Кузнецов // Каучук и резина. – 1979. – № 5. – С. 8–12.

11. Колесников, В. Л. Каучуковые латексы как проклеивающие агенты бумаги и картона / В. Л. Колесников // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1977. – № 6. – С. 116–120.

12. Иванов, И. И. Применение различных химических добавок при производстве бумаги / И. И. Иванов. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1982. – 26 с. – (Экспресс-информация по зарубежным источникам / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти).

13. Варенцов, П. Н. Влияние содержания эмульгатора в латексе СКС-75К на устойчивость к коагуляции / П. Н. Варенцов, Т. Ф. Чиханчина, В. В. Лазарева // Целлюлоза, бумага и картон. – 1974. – № 9. – С. 11–12.

14. Чурзина, Н. Н. Влияние хлоропренового латекса на влагопрочность мешочной бумаги / Н. Н. Чурзина // Бумажная промышленность. – 1971. – № 8. – С. 7–8.

15. Товстошкурова, Д. У. Проклейка высокозольной бумаги дисперсиями высокомолекулярных веществ / Д. У. Товстошкурова, В. Л. Колесников // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1975. – Вып. 10. – С. 9–16.

16. Исаева, Л. М. Исследование деформационных свойств листовых материалов на целлюлозной основе при сжатии / Л. М. Исаева, В. Л. Половинкин // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1977. – Вып. 5. – С. 75–81.

17. Еркова, Л. Н. Исследование взаимодействия в системах латексные глобулы – ПАВ – волокна методом калориметрических измерений / Л. Н. Еркова, И. И. Витухновская, Р. Л. Рубан // Журнал прикладной химии. – 1983. – Т. 56, № 16. – С. 1342–1346.

18. Юшкова, Л. И. Использование латексов в производстве бумаги для гофрирования / Л. И. Юшкова, В. А. Карелкина // Бумажная промышленность. – 1978. – № 11. – С. 23.

19. Менько, В. Ю. Изготовление тонкой гидрофобной бумаги санитарно-бытового назначения с использованием латекса / В. Ю. Менько, Е. А. Хойемян, М. В. Фролов // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1975. – Вып. 10. – С. 50–54.

20. Варенцов, П. Н. Основные проблемы использования синтетических латексов как проклеивающих веществ / П. Н. Варенцов, Н. Д. Сушкова // Бумага и картон. Вопросы технологии и автоматизации процессов: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1975. – Вып. 6. – С. 69–74.

21. Колесников, В. Л. Оптимальное управление процессом латексной проклейки бумаги в массе с использованием коллоидно-химического регулятора / В. Л. Колесников, В. С. Малыгин // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1978. – № 1. – С. 110–113.

22. Колесников, В. Л. Электрокинетические свойства латексных смесей для проклейки в массе бумаги и картона / В. Л. Колесников, П. Ф. Мызникова, Д. У. Товстошкурова // Общая и прикладная химия. – 1982. – № 4. – С. 178–183.

23. Колесников, В. Л. Кинетика коагуляции синтетических каучуковых латексов в водно-волокнистых суспензиях при производстве бумаги и картона / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 1. – С. 24–27.

24. Колесников, В. Л. Формализация выбора волокнистых материалов и полимерных упрочняющих добавок в производстве специальных видов бумаги / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2001. – Вып. 9. – С. 32–38.

25. Черная, Н. В. Определение оптимального расхода коагулянта при латексной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП. – Л., 1984. – С. 68–71.

26. Колесников, В. Л. Регулирование качества сточных вод при производстве бумаги и картона с латексной проклейкой / В. Л. Колесников, Н. В. Черная // Современные проблемы прогнозирования, контроля и качества водоемов и озонирование: тез. докл. VII Всесоюз. симпозиума, Таллинн, 12–14 мая 1985 г. – Таллинн, 1985. – С. 18–19.

27. Черная, Н. В. Рациональная технологическая схема утилизации оборотного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Комплексное и рациональное использование лесных ресурсов: тез. докл. Всесоюз. науч. конф., Минск, 17–19 сент. 1985 г. – Минск, 1985. – С. 308–309.

28. Черная, Н. В. Влияние оборотного брака бумаги с латексной проклейкой на качество готовой продукции / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП. – Л., 1985. – С. 15–22.

29. Черная, Н. В. Свойства оборотного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1985. – № 2. – С. 71–74.

30. Черная, Н. В. Влияние механических воздействий на удержание частиц осадка каучука на поверхности волокон при латексной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1986. – № 1. – С. 87–91.

31. Черная, Н. В. Определение оптимальных условий роспуска сухого брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП. – Л., 1985. – С. 26–32.

32. Черная, Н. В. Особенности роспуска сухого влагопрочного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1986. – № 3. – С. 80–84.

33. Черная, Н. В. Влияние условий роспуска оборотного брака бумаги с латексной проклейкой на его бумагообразующие свойства / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП. – Л., 1987. – С. 45–50.



ВЛАГОПРОЧНЫЕ СМОЛЫ

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При производстве бумаги и картона часто используют влагопрочные смолы. Эти соединения представляют собой синтетические полимеры или олигомеры.

Влагопрочность, или прочность бумаги (картона), находящейся во влажном состоянии, является важным свойством не только для специальных, но и для массовых видов готовой продукции, изготовленных из первичных (различных видов целлюлозы) и вторичных (разнообразных марок макулатуры) волокнистых полуфабрикатов. Исходная («естественная») влагопрочность обычно составляет 3–4% у любого вида бумаги и картона, что способствует предотвращению обрывности влажного полотна на бумагоделательных (картоноделательных) машинах при передаче его из секционной части в прессовую.

Влагопрочность, достигающая 9–25%, является регламентированным показателем качества для многих видов бумаги и картона. Уровень влагопрочности определяется потребительскими и эксплуатационными свойствами бумаги и картона в зависимости от области их применения. Дальнейшее повышение влагопрочности от 25 до 45% вызывает на бумажных и картонных предприятиях серьезные трудности, связанные с переработкой сухого оборотного брака; такой брак практически не распускается и, следовательно, не размалывается, что приводит к проблемам с его утилизацией. При этом макулатура с повышенной влагопрочностью вызывает проблемы на стадиях роспуска и размола.

О влагопрочности бумаги (картона) судят по сохранению ею во влажном состоянии первоначальной своей прочности, т. е. той

прочности, которую она имела до увлажнения, находясь в воздушно-сухом состоянии. Поэтому влагопрочность бумаги (картона) характеризуют процентным соотношением разрушающего усилия во влажном состоянии к разрушающему усилию в сухом состоянии. Начальная влагопрочность бумаги (картона) зависит от многих факторов, среди которых важную роль играют вид, длина и гибкость волокон, из которых изготовлена бумага (картон), а также содержание в бумажной массе мелкой фракции, наполнителя, проклеивающего вещества и других химических веществ.

Для придания бумаге (картону) влагопрочности используют три основных метода. По первому методу влагопрочную смолу вводят в бумажную массу, по второму и третьему – наносят на поверхность бумаги-основы (картона-основы) и пропитывают бумагу (картон) соответственно.

Влагопрочные смолы, применяемые в технологии бумаги и картона, выпускают за рубежом (Россия, Польша, Австрия, США, Канада, Япония и т. д.) и в Республике Беларусь (завод «Полимир» и ООО «ПроХимТехнологии»).

Импортными продуктами являются полимерные соединения, полученные на основе карбамида и формальдегида или меламина и формальдегида; дополнительное введение в структуру таких соединений различных модификаторов расширяет их ассортимент и область использования. Перспективными соединениями, применяемыми в бумажных массах, считаются также диальдегидные смолы и глиоксаль.

Одним из крупнейших производителей влагопрочных смол является ООО «СКИФ» (Россия) [1]. На этом предприятии выпускают различные полимерные смолы под общей маркой «Ультрарез», в том числе:

- на основе полиамидполиаминэпихлоргидриновых смол в виде катионных смол «Ультрарез 150», «Ультрарез 200» и «Ультрарез 250»;

- на основе акриламида в виде амфотерных смол «Ультрарез DS-100», «Ультрарез DS-125» и «Ультрарез DS-150»;

- на смешанной основе в виде катионных смол «Ультрарез DS-30» и «Ультрарез DS-33».

Полимерная смола с высокой плотностью катионного заряда для управления катионно-анионным балансом бумажной

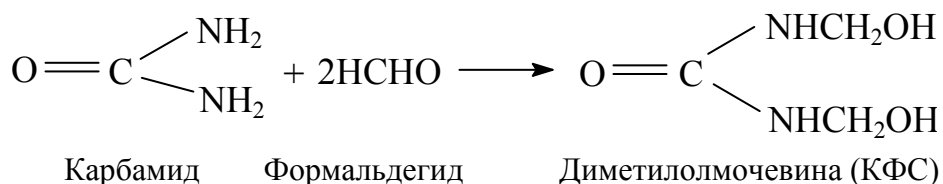
массы (фиксатор анионных загрязнений) «Ультрафикс Р-127» (ООО «СКИФ») нейтрализует и коагулирует анионные коллоидные частицы взвеси мелочи (мельштоффа) в бумажной массе и оборотной воде [1].

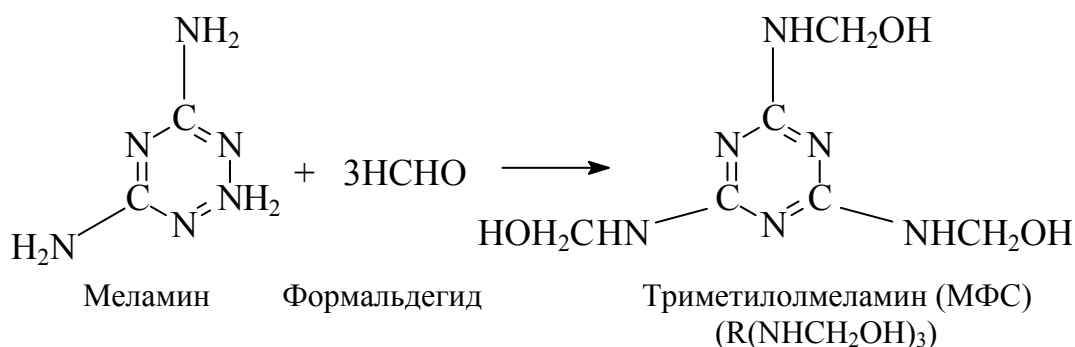
Отечественными влагопрочными смолами являются «Водамин-115» (полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола) и модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер [2–4], впервые синтезированный на кафедре химической переработки древесины БГТУ (Минск).

5.2. ВИДЫ И СВОЙСТВА ВЛАГОПРОЧНЫХ СМОЛ

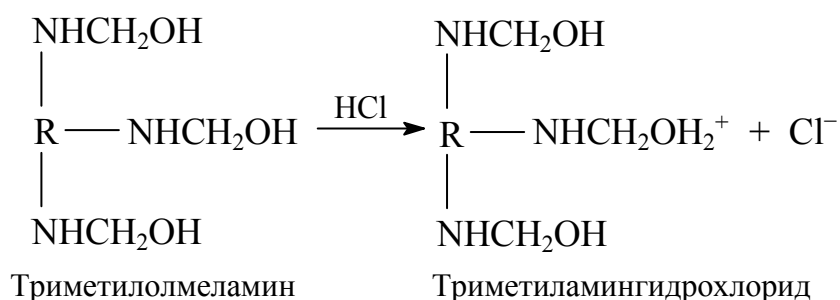
В настоящее время в технологии бумаги и картона широко применяют такие влагопрочные смолы, как карбамидоформальдегидные (КФС) и меламиноформальдегидные (МФС), и продукты их модификации, а также полиамидполиаминэпихлоргидриновые смолы (ППЭС), выпускаемые под общим названием «Водамин». Практический интерес представляют также диальдегидные смолы и глиоксаль. К перспективным влагопрочным смолам относятся полимерные соединения, выпускаемые ООО «СКИФ» (Россия) под общей маркой «Ультрарез» [1] и предназначенные для придания бумаге и картону влагопрочности («Ультрарез 150», «Ультрарез 200» и «Ультрарез 250»). Для повышения прочности бумаги (картона) в сухом и во влажном состояниях добавляют смолы типа «Ультрарез DS» в виде товарных продуктов «Ультрарез DS-100», «Ультрарез DS-125», «Ультрарез DS-150», «Ультрарез DS-30» и «Ультрарез DS-33».

КФС и МФС. Для получения КФС основными исходными компонентами являются карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и формальдегид HCHO , а для приготовления МФС – меламин $(\text{CNNH}_2)_3$ и формальдегид HCHO . Реакции взаимодействия этих веществ протекают по следующим схемам:



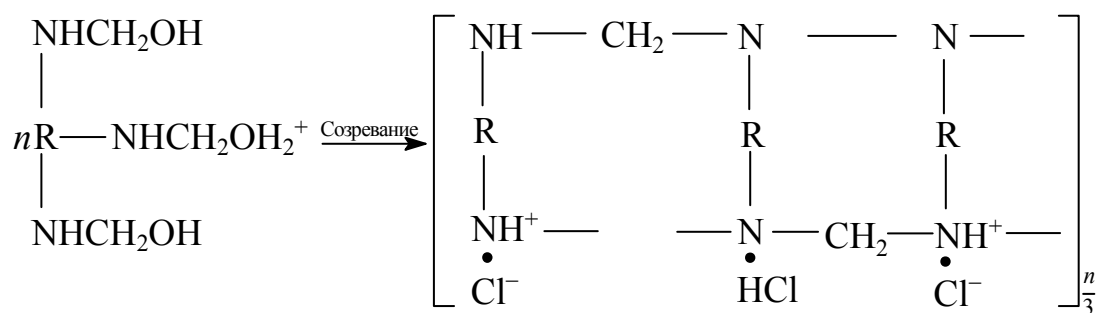


Триметилолмеламин $\text{R}(\text{NHCH}_2\text{OH})_3$ растворяется в соляной кислоте с образованием полностью диссоциированной соли:



При созревании триметиламингидрохлорида положительный заряд смолы уменьшается. Она приобретает способность адсорбироваться волокном без применения электролита. Это позволяет исключить из бумажных масс такие традиционно используемые соединения, как технический глинозем, сульфат и полиоксихлорид алюминия и квасцы (хромокалиевые, алюмокалиевые, алюмоаммонийные и др.).

Процесс созревания меламинаформальдегидной смолы протекает в течение 12 ч по схеме



Меламиновый коллоид хорошо адсорбируется волокном и при нагревании затвердевает, подвергаясь процессу поликонденсации. При этом бумага приобретает влагопрочность. Этому способствует

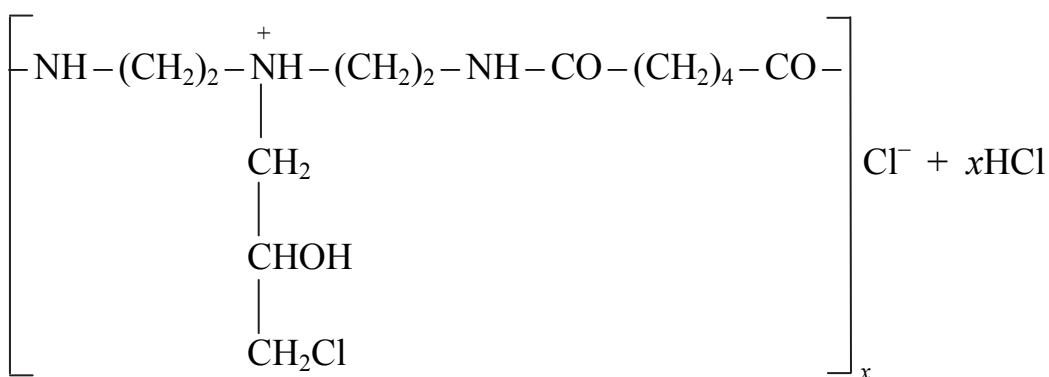
термообработка бумаги (картона) на протяжении 1 мин при температуре 120–125°C.

Влагопрочные карбамидоформальдегидные смолы образуют два класса соединений: катионные и анионные. Они отличаются эффективностью и целевым применением.

Товарная концентрация КФС и МФС составляет 65–66 и 60–70% соответственно.

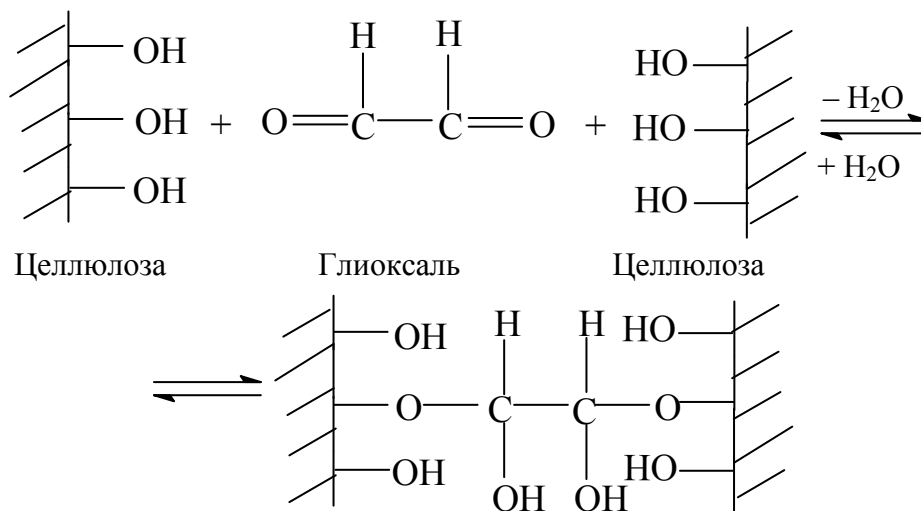
Полиамидполиаминэпихлоргидриновые смолы (ППЭС). Их выпускают нескольких видов не только за рубежом, но и в Республике Беларусь (завод «Полимир») под общим названием «Водамин». Получаемые виды этих смол отличаются степенью полимеризации, молекулярной массой и, следовательно, влагопрочными свойствами. ППЭС является продуктом поликонденсации адипиновой кислоты и диэтилентриамина; на завершающей стадии модификацию полученного продукта осуществляют эпихлоргидрином. Эту смолу получают взаимодействием сначала диэтилтриамина и адипиновой кислоты с образованием полиамидполиамина, а затем – полученного промежуточного продукта с эпихлоргидрином.

ППЭС выпускают в Республике Беларусь под торговой маркой «Водамин-115» (ТУ РБ 300041455.021-2001). Эта влагопрочная смола имеет молекулярную массу 10^4 у. е. и следующую структурную формулу:



Диальдегидные смолы. Эти соединения, введенные в бумажные массы, повышают прочность бумаги в сухом и во влажном состояниях. Действие этих смол основано на блокировании гидроксильных групп целлюлозы и образовании карбонильных групп. Расход этой смолы составляет около 0,1% от абсолютно сухого волокна.

Смола глиоксаль. В тех случаях, когда бумага подвергается кратковременному действию влаги, для придания ей влагопрочности используют глиоксаль $C_2H_2O_2$, образующий с гидроксильными группами целлюлозы полуацетальные связи по схеме



Полуацетальные связи глиоксаля с целлюлозой быстро возникают при высушивании бумаги и легко разрушаются, когда бумага вновь делается влажной.

Поскольку глиоксаль практически не изменяет впитывающую способность бумаги, то его рекомендуют применять так же, как и диальдегидные смолы при выработке впитывающих, санитарно-гигиенических, косметических и других тонких влагопрочных видов бумаги.

Смолы типа «Ультрарез». Их выпускает ООО «СКИФ» под торговыми марками «Ультрарез 150», «Ультрарез 200» и «Ультрарез 250» по ТУ 2453-003-70048729-2007 «Препарат для упрочнения бумаги и картона «Ультрарез». Смолы указанных марок отличаются содержанием сухих веществ, которое составляет 15, 20 и 25% соответственно. Техническая характеристика смол «Ультрарез» указанных трех марок приведена в табл. 5.1.

Синтетические смолы типа «Ультрарез» являются водными растворами полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы. Смолы этого типа хорошо известны и широко используются для придания бумаге и картону влагопрочности за счет повышения прочности бумаги и картона во влажном состоянии. Однако специфические факторы синтеза этих смол, разработанные фирмой ООО «СКИФ», значительно усилили их способность обеспечивать бумаге и картону необходимую влагопрочность.

Таблица 5.1

Техническая характеристика смол типа «Ультрарез»

Показатель	Норма для марки		
	«Ультрарез 150»	«Ультрарез 200»	«Ультрарез 250»
Внешний вид	Прозрачная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета		
Плотность, г/см ³	1,045 ± 0,015	1,060 ± 0,015	1,070 ± 0,015
Массовая доля сухих веществ, %	15,0 ± 1,0	20,0 ± 1,0	25,0 ± 0,5
Динамическая вязкость (по Брукфильду), сПз	50 ± 30	70 ± 30	110 ± 30
Значение pH среды	4,0 ± 1,5		

Смолы «Ультрарез» относятся к категории термореактивных смол. По международной классификации они представляют смолы типа PPE, что обусловлено возможностью химически взаимодействовать с гидроксильными группами целлюлозы при определенной температуре. Активным началом смол является эпоксидное кольцо, которое раскрывается при контакте с волокном при нагревании, в частности в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Смолы типа «Ультрарез DS». Производство этих смол организовано на ООО «СКИФ» по ТУ 2453-008-70048729-2008 «Смола для упрочнения бумаги и картона «Ультрарез DS». Их выпускают под торговыми марками «Ультрарез DS-100», «Ультрарез DS-125», «Ультрарез DS-150», «Ультрарез DS-30» и «Ультрарез DS-33». Они являются высокоэффективными в тех случаях, когда необходимо придать бумаге (картону) требуемую влагонепрочность, а также одновременно повысить ее прочность в сухом состоянии.

Смолы трех марок типа «Ультрарез DS» являются водными растворами высокомолекулярных полимерных смол, представляющих собой сополимеры акриламида и катионного полимера. Технические характеристики трех марок смол «Ультрарез DS» приведены в табл. 5.2.

По суммарному заряду смолы типа «Ультрарез DS» являются катионными. Однако они проявляют амфотерные свойства, так как кроме катионных групп содержат анионные группы. За счет катионных групп смолы активно взаимодействуют с анионными ком-

понентами бумажных масс, хорошо адсорбируются на волокнах целлюлозы. Анионные группы взаимодействуют с другими компонентами, присутствующими в бумажных массах и проявляющими катионные свойства. Используя эти механизмы, можно добиться более разностороннего действия смолы в такой сложной многокомпонентной системе, как бумажная масса (в особенности полученной из вторичного волокнистого сырья – макулатуры).

Таблица 5.2

Техническая характеристика смол типа «Ультрарез DS»

Показатель	Норма для марки		
	«Ультрарез DS-100»	«Ультрарез DS-125»	«Ультрарез DS-150»
Внешний вид	Бесцветная либо с желтым оттенком вязкая однородная жидкость без посторонних включений		
Содержание сухих веществ, %	10,0 ± 0,5	12,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5
Динамическая вязкость при 25°C, мПа · с	300–2500	700–5500	300–2500
Значение pH среды при 20°C	3,0–4,5		

Таким образом, существующее разнообразие влагопрочных смол позволяет повышать эффективность их применения в целлюлозных и макулатурных массах за счет управления структурой этих полимерных соединений, их степенью полимеризации и молекулярной массой, а также содержанием в полимерной цепи катионных и анионных групп.

5.3. ПРИМЕНЕНИЕ ВЛАГОПРОЧНЫХ СМОЛ В ТЕХНОЛОГИИ МАССОВЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

Влагопрочные смолы используют преимущественно в бумажных массах в технологии массовых и специальных видов бумаги и картона в двух случаях [5, 6]. В первом случае они увеличивают прочность бумаги и картона во влажном состоянии при одновременном обязательном сохранении и/или возможном повышении

их прочности в сухом состоянии. Во втором случае необходимость их введения объясняется конструктивными особенностями бумаго- и картоноделательных машин, поскольку при передаче влажного полотна (особенно бумажного с невысокой массоемкостью, находящейся в пределах 20–80 г/м²) из сеточной части в прессовую происходят его обрывы из-за ослабленных межволоконных связей.

Применение традиционных влагопрочных смол в бумажных массах. Влагопрочные смолы (меламино- и карбамидоформальдегидные, полиамидполиаминэпихлоргидриновые, диальдегидные и глиоксаль) перед использованием разбавляют водой до концентрации 10–12%. Это позволяет упростить их введение в бумажные массы благодаря применению стандартных дозирующих устройств (насосов), а не специальных.

Степень удержания влагопрочных КФС (катионных и анионных) и МФС в структуре бумаги (картона) зависит не только от их расхода, но и от вида волокнистых полуфабрикатов, из которых изготовлены бумажные массы. В табл. 5.3 представлены данные, свидетельствующие о том, что повышению степени удержания влагопрочных смол способствует такой их расход, который является необходимым для образования дополнительных межволоконных связей. Увеличение их расхода от 0,3 до 0,7% от абсолютно сухого волокна приводит к снижению этого показателя независимо от вида используемых влагопрочных смол, добавленных в бумажную массу, полученную, например, из беленой сульфитной или сульфатной целлюлозы. Предпочтительный расход МФС и КФС составляет около 0,3% от абсолютно сухого волокна.

Таблица 5.3

**Степень удержания влагопрочных МФС и КФС
в структуре бумаги в зависимости от вида целлюлозы**

Вид беленой целлюлозы	Расход влагопрочной смолы, % от абсолютно сухого волокна	Степень удержания, %		
		КФС		МФС
		катионная	анионная	
Сульфитная	0,3	60,6	56,2	77,7
	0,5	53,4	49,4	66,4
	0,7	49,5	43,7	60,3
Сульфатная	0,3	72,3	68,5	79,5
	0,5	66,6	57,2	73,5
	0,7	60,6	50,3	69,5

Практический опыт работы бумажных и картонных предприятий свидетельствует о том, что предпочтительный расход влагопрочной смолы «Водамин-115» (ППЭС) составляет 0,2% от абсолютно сухого волокна.

Проклейка бумаги (картона) канифольными эмульсиями придает ей лишь временную влагопрочность. После того, как бумага полностью промокнет и вода проникнет в ее структуру через все преграды, которые создали частицы канифольной эмульсии, происходит снижение ее влагопрочности до уровня неклееной бумаги, которая не превышает 3–4%.

Бумага с минеральным наполнителем обладает влагопрочностью 2–3%. Ее прочность во влажном состоянии уступает «естественной» прочности бумаги, в структуре которой отсутствует наполнитель. Это связано с тем, что частицы наполнителя обычно увеличивают пористость бумаги, что облегчает проникновение воды во все пространства между волокнами.

Применение смол типа «Ультрарез» (торговые марки «Ультрарез 150», «Ультрарез 200» и «Ультрарез 250».) По эффективности эти смолы, произведенные в России (ООО «СКИФ»), превышают аналогичные продукты других фирм на 20–30%. Данные смолы широко используют на многих бумажных и картонных предприятиях концерна «Беллесбумпром».

К особенностям применения смол типа «Ультрарез» относятся следующие:

1) необходимость контролирования и регулирования pH бумажной массы в напорном ящике, значение которого, например при использовании смолы «Ультрарез 200», должно находиться в диапазоне 7,0–7,5;

2) выбор предпочтительного расхода смолы для достижения требуемой влагопрочности (начиная от низкой (4–5%) и заканчивая высокой (25%)); он основан на том, что расход смолы для придания низкой влагопрочности (4–5%) составляет 2–3 кг/т по товарному продукту; дальнейшее увеличение дозировки смолы пропорционально повышает влагопрочность бумаги и картона;

3) способ введения смолы в основной технологический поток; считается, что ее необходимо вносить в бумажную массу после ее размола; дополнительное использование сульфата алюминия в небольших количествах (по сухому веществу – 2,5–3,5 кг/т) способствует повышению эффективности работы смолы.

При нагревании бумажного (картонного) полотна, содержащего в своей структуре эту смолу, происходит сначала раскрытие эпоксидной группы полимерной цепочки смол типа «Ультрарез», а затем ее химическое взаимодействие с гидроксильными группами волокон. Полимерные цепочки смол типа «Ультрарез» при раскрытии эпоксидной группы химически «пришиваются» к гидроксильным группам волокон, которые оказываются связанными друг с другом водостойкой химической связью через полимерную цепочку смолы. Этот процесс начинается в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины и продолжается при хранении готовой бумаги (картона). Основными связями в бумаге (картоне) являются водородные, которые, как известно, не являются водостойкими.

В процессе сушки бумаги (картона) и последующего ее хранения реакция реакционноспособных групп смол типа «Ультрарез» с волокном продолжается, что сопровождается повышением влагопрочности бумаги (картона). В зависимости от условий хранения бумаги (картона) развитие влагопрочности этого типа смол продолжается от нескольких дней до нескольких недель.

Практический опыт использования смол типа «Ультрарез» на многих бумажных и картонных производствах свидетельствует об их высокой эффективности. Их широко применяют для производства следующих видов бумажной и картонной продукции:

- бумаги-основы для обоев;
- мешочной и крафт-мешочной бумаги для упаковки пищевых и технических продуктов;
- санитарно-гигиенических видов бумаги (для полотенец, салфеток, туалетной бумаги и др.);
- картона для плоских слоев и бумаги для гофрирования, когда транспортной таре необходимо придать стойкость к атмосферным воздействиям и к циклам замораживания-оттаивания.

Из трех марок смол типа «Ультрарез» наиболее удобными с практической точки зрения показали себя смолы «Ультрарез 200» и «Ультрарез 150». Это связано прежде всего со сроками хранения и условиями их транспортировки. Смола «Ультрарез 250» имеет наибольшую концентрацию активных веществ (составляет 25%), поэтому на практике сроки ее хранения являются несколько ограниченными. Особенно это проявляется при высокой температуре хранения (более 25–30°C). Смолы «Ультрарез 200» и «Ультрарез 150»

менее подвержены старению, чем «Ультрарез 250»; поэтому на практике их можно хранить дольше. Смолы типа «Ультрарез» не допускаются перевозить и хранить при пониженной температуре (0°С и ниже).

При добавлении в бумажную массу 3–4 кг/т смолы типа «Ультрарез» влагопрочность бумаги быстро повышается до 10–14% независимо от того, проклеена бумага гидрофобным клеем или нет. Дальнейший рост влагопрочности идет более медленно.

Для достижения влагопрочности на уровне 20% приходится вводить в бумажную массу смолу типа «Ультрарез» в количестве 10–15 кг/т. Для получения некоторых видов бумаги, обладающих особенно высокой прочностью в сухом и во влажном состояниях, расход смолы увеличивают до 50 кг/т.

Опыт работы со смолами типа «Ультрарез» показал, что технология применения влагопрочной смолы для различных видов бумаги (картона) может существенно отличаться. Это связано с ее структурой, степенью полимеризации и молекулярной массой. Длина полимерной цепочки и молекулярная масса смолы сравнительно небольшие. Поэтому в бумажной массе отмечается явление внутренней адсорбции, когда молекулы смолы проникают во внутренние полости волокна. Кроме того, катионный заряд молекул является достаточно высоким, что может вызвать существенное изменение коллоидного заряда бумажной массы и ее катионной потребности. При очень больших расходах смолы может происходить перезарядка дисперсной системы (бумажной массы) с анионной на катионную. При этом может отмечаться не только снижение удерживания компонентов бумажных масс на сеточном столе бумагоделательной (картоноделательной) машины, но и ухудшение обезвоживания при отливе и прессовании. Но все эти явления наблюдаются в экстремальных случаях.

Однако для достижения максимальной эффективности смолы типа «Ультрарез» необходимо учитывать вышеописанные негативные факторы. В частности, для повышения эффективности смолы в некоторых случаях целесообразно подавать в бумажные массы электролиты и анионные удерживающие средства.

Влагопрочные смолы типа «Ультрарез» работают в широкой области pH – от 5,5 до 9,0. Наибольшую эффективность они проявляют в нейтральной и слабощелочной средах при pH 7,0–8,5, поскольку реакция развития химической связи смолы с волокном происходит именно в этих средах.

Особенности созревания смол типа «Ультрарез» в бумаге заключаются в следующем. Как уже было подчеркнуто, полного эффекта влагопрочности в бумаге (картоне) на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины еще не достигается. Скорость химической реакции с гидроксильными группами целлюлозы у смол типа «Ультрарез» не очень высокая и в зависимости от температуры хранения бумаги может составлять от нескольких суток до нескольких недель. Для примера можно отметить, что эта реакция протекает значительно медленнее, чем скорость развития проклейки с эмульсией АКД.

Для того чтобы прогнозировать ожидаемый уровень влагопрочности бумаги (картона) после полного созревания смол типа «Ультрарез», проводят искусственное дозревание смолы в бумаге (картоне). Обычно бумагу (картон) выдерживают в сушильном шкафу в течение 10 мин при температуре 110–115°C. После такой термообработки реакция взаимодействия смолы с волокнами полностью заканчивается и влагопрочность бумаги (картона) в дальнейшем существенно не изменяется.

Применение смол типа «Ультрарез DS». Основные исследования по этим типам смол проведены под руководством С. Ю. Коженикова [7]. К особенностям их использования относятся:

1) смолы «Ультрарез DS-150» или «Ультрарез DS-33» увеличивают прочность бумаги и картона в сухом состоянии и применяются в нейтральной и слабощелочной технологиях при pH бумажных масс 7,0–7,5 без добавления крахмала или в композиции с крахмалом;

2) расход смолы для поддержания механической прочности бумаги и картона составляет 5–7 кг/т по товарному продукту;

3) для эффективной работы смолы «Ультрарез DS-150» необходимо подавать в размолотую бумажную массу сульфат алюминия (глинозем) или полиоксихлорид алюминия;

4) при использовании смол «Ультрарез DS-30» и «Ультрарез DS-33» отсутствует необходимость введения сульфата алюминия (глинозема) или полиоксихлорида алюминия.

Прямое назначение смол типа «Ультрарез DS» (в частности, «Ультрарез DS-30» и «Ультрарез DS-33») заключается в повышении прочности бумаги и картона в сухом состоянии, т. е. эта цель аналогична цели, когда применяют катионный крахмал. Однако катионный крахмал имеет ряд недостатков и не позволяет решить

многие проблемы, возникающие на бумажных и картонных предприятиях при работе с загрязненной макулатурной массой и при высокой степени замкнутости водооборота. В частности, катионный крахмал недостаточно эффективно очищает оборотную воду от анионных загрязнений, замедляет обезвоживание бумажной массы на сеточном столе бумагоделательной (картоноделательной) машины, его эффективность резко снижается после насыщения оборотной воды растворимыми солями, сам крахмал может быть причиной развития бактерий и микроорганизмов. Это связано с тем, что катионный крахмал имеет низкую плотность катионного заряда в своей полимерной цепочке (лишь 1–2% гидроксильных групп крахмала замещены на катионные).

Смолы типа «Ультрарез DS» во многом лишены этих недостатков. Они имеют более высокую плотность катионного заряда, менее чувствительны к загрязненной воде и не провоцируют рост бактерий и микроорганизмов.

В то же время потенциал смол типа «Ультрарез DS» может быть значительно усилен, если их используют в специально подобранных условиях, когда вспомогательные добавки (как катионные, так и анионные) образуют комплексную систему, усиливают действие смолы и дают целый ряд дополнительных преимуществ в сравнении с крахмалом. Следует отметить, что не только катионный крахмал слабо работает в загрязненной системе; малоэффективным является полиакриламид, не нашли практического применения в макулатурных массах также комплексные системы, основанные на силиказоле.

Преимущество смол типа «Ультрарез DS» в комплексной системе проявляется в том, что достигается эффективная коагуляция растворенных и взвешенных веществ, снижается мутность, повышается чистота оборотной воды и сокращается содержание растворенного крахмала. Важным совокупным результатом является улучшение характера обезвоживания бумажной массы на сеточном столе бумагоделательной (картоноделательной) машины, повышение сухости полотна после его прессования, снижение энергозатрат на сушку бумажного (картонного) полотна, что сопровождается увеличением производительности бумагоделательного (картоноделательного) оборудования.

Важно отметить, что при этом достигается экономия эмульсии АКД, дополнительно возрастает прочность бумаги и картона,

снижается биозагрязненность рециркулируемых потоков и повышается чистота оборотных и сточных вод.

В качестве вспомогательных химических веществ при применении смол типа «Ультрарез DS» в комплексной системе удержания целесообразно использовать фиксатор «Ультрафикс Р-127» и небольшие добавки глинозема и полиакриламида.

Смолы типа «Ультрарез DS» работают в широкой области значений pH – от 4,5 до 9,0. Они не обладают свойствами влагопрочности и термореактивности, т. е. эффект влагопрочности отсутствует, а эффект упрочнения бумаги и картона достигается сразу на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Таким образом, применение влагопрочных смол в технологии бумаги и картона отличается достигаемыми эффектами и зависит от многих технологических факторов. В каждом конкретном случае необходимо учитывать совокупность этих факторов и использовать влагопрочную смолу по такой технологии, чтобы она была оправданной с технологической, экологической и экономической точек зрения.

Лабораторная работа № 4 **ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ** **БУМАГИ И КАРТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ** **ВЛАГОПРОЧНЫХ СМОЛ**

Цель работы: изготовить образцы бумаги (картона) путем введения влагопрочных смол в волокнистую массу и нанесения их на поверхность бумаги-основы (картона-основы); определить физико-механические показатели и влагопрочные свойства образцов бумаги (картона).

Сырье, химикаты и оборудование: целлюлоза, карбамидоформальдегидная смола (КФС), меламиноформальдегидная смола (МФС), полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола, проклеивающие вещества (клей ТМ, клеевой состав ТМВС-2, клеевая композиция ТМВС-2Н), наполнитель (каолин, мел), бумага-основа, дезинтегратор марки БМ-3, лабораторный ролл, мерная пипетка (5 см³), 10%-ный раствор сульфата алюминия, химический стакан (250 см³), pH-метр, листоотливной аппарат, устройство для нанесения влагопрочной смолы на бумагу-основу, приборы для испытания образцов бумаги (разрывная машина РМБ-30-2М, аппараты И-1-2 и Кобба).

Выполнение работы. Придание бумаге влагопрочных свойств осуществляют двумя способами.

По первому способу целлюлозу распускают в дезинтеграторе марки БМ-3, после чего производят процесс размола в лабораторном ролле до степени помола 30, 50 и 70°ШР (по заданию преподавателя). Для изготовления образцов бумаги (60 и 100 г/м²) и картона (150 и 200 г/м²) отбирают необходимое количество волокнистой массы, которая содержит расчетное количество проклеивающего вещества (1,2; 1,5 и 2,0% от абсолютно сухого волокна) и в которую пипеткой вводят расчетное количество синтетических материалов – необходимое количество влагопрочной смолы (1 и 2% от абсолютно сухого волокна).

После определения величины рН в бумажную массу дозируют 10%-ный раствор сульфата алюминия. При применении клея ТМ и клеевой композиции ТМВС-2 после введения сульфата алюминия рН системы должен составлять 4,4–4,6, а при использовании клеевой композиции ТМВС-2Н должен быть в пределах 6,5–7,2.

После тщательного перемешивания системы изготавливают образцы бумаги на листоотливном аппарате Rappid-Ketten. Параллельно с этим получают образцы бумаги без влагопрочных смол.

По второму способу на бумагу-основу наносят приготовленный 10%-ный раствор влагопрочной смолы в количестве 10–20 г/м². Для этого применяют лабораторную установку для нанесения покрытий. При этом осуществляют одно- и двухстороннее нанесение. Полученные образцы бумаги испытывают и сравнивают со свойствами образцов бумаги без влагопрочной смолы.

Испытание образцов бумаги и картона. Изготовленные образцы бумаги испытывают по стандартным методикам и определяют следующие показатели качества: на разрывной машине РМБ-30-2М – разрушающее усилие в сухом и во влажном состоянии, влагопрочность; на аппарате И-1-2 – сопротивление излому и на приборе Кобба – впитываемость при одностороннем смачивании. Результаты испытаний заносят в таблицу, по данным которой делают вывод об изменении влагопрочных, прочностных и гидрофобных свойств бумаги в зависимости от вида и расхода влагопрочных смол, а также от способа придания бумаге влагопрочности.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Особенности получения карбамидо-, меламиноформальдегидных смол и продуктов их модификации.
2. Виды полиамидполиаминэпихлоргидриновых смол, их свойства и получение.
3. Придание влагопрочности бумаге и картону с использованием диальдегидных смол и смолы глиоксаль.
4. Марки смол типа «Ультрарез» и их свойства.
5. Способы придания бумаге и картону влагопрочных свойств.
6. Особенности применения традиционных влагопрочных смол в бумажных массах.
7. Степень удержания влагопрочных карбамидо-, меламиноформальдегидных смол в структуре бумаги в зависимости от вида целлюлозы.
8. Особенности применения смол типа «Ультрарез» в бумажных и картонных производствах.
9. Условия созревания влагопрочных смол типа «Ультрарез» для получения бумаги и картона с требуемой влагопрочностью.
10. Виды бумажной и картонной продукции, для получения которых используют влагопрочные смолы типа «Ультрарез».
11. Методы испытания бумаги и картона, полученных с применением влагопрочных смол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002– . – Т. 3: Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3: Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности / Е. А. Гаврилиди [и др.]. – 2012. – 294 с.
2. Черная, Н. В. Повышение эффективности применения функциональных химикатов в технологии макулатурных видов бумаги и картона / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович // Год экологии в России и на предприятиях ЦБП. Качество макулатурного сырья. Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки: матери-

алы докл. 18-й Междунар. науч.-техн. конф., Караваево, 25–26 мая 2017 г. / ОАО «Караваево». – Караваево, 2017. – С. 68–74.

3. Николайчик, И. В. Исследование состава и свойств модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, применяемых в производстве бумаги из вторичного волокна / И. В. Николайчик, Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 4–6 апр. 2017 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2017. – С. 110–114.

4. Николайчик, И. В. Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги / И. В. Николайчик, Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия и технология органических веществ и биотехнология. – С. 179–181.

5. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.

6. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб.: Политехника, 2013. – 295 с.

7. Кожевников, С. Ю. Химия и технологии СКИФ для бумаги: монография / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский. – Иматра: Изд-во Сайменского университета прикладных наук, 2010. – 91 с.



ФЛОКУЛЯНТЫ И ИХ РОЛЬ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В технологии бумаги и картона используют различные волокнистые полуфабрикаты, проклеивающие материалы, наполнители, красители, упрочняющие и влагопрочные добавки, отбеливатели, коагулянты и флокулянты. Вид и расход каждого компонента влияют на свойства полученной многокомпонентной системы и зависят от требований, предъявляемых к качеству производимой продукции и ее себестоимости.

Однако наряду с технологическими и экономическими проблемами, требующими комплексного их решения при серийном производстве широкого ассортимента бумаги и картона, возникает необходимость не только уменьшения безвозвратных потерь компонентов, присутствующих в бумажных массах, но и повышения экологичности функционирующей химико-технологической системы за счет снижения загрязненности оборотных и сточных вод или их специальной очистки [1, 2]. Особая роль принадлежит флокулянтам, представляющим собой полимерные соединения в виде различных синтетических полиэлектролитов. Они отличаются структурой, степенью полимеризации и, следовательно, физико-химическими свойствами и флокулирующим действием на бумажные массы различного состава.

Выбор вида и расхода флокулянта зависит от композиционного и фракционного состава бумажной массы, способов и условий ее проклейки, наполнения и упрочнения, условий обезвоживания бумажного и картонного полотна в сеточной и прессовой частях

бумаго- и картоноделательной машины и т. д. Повышению эффективности процесса флокуляции при использовании конкретного вида соединения способствует оптимальная технология введения его раствора в основной технологический поток. Поэтому одним из наиболее эффективных и перспективных способов решения проблемы ресурсосбережения является дополнительное внесение в бумажные массы флокулянтов.

Присутствие в бумажных массах флокулянтов усиливает агрегацию мелких волокон (мельштоффа), что приводит к повышению степени удержания их в структуре бумажного и картонного полотна. Кроме того, эти соединения участвуют в процессах коагуляции, пептизации и структурообразования. Флокулирующий эффект достигается в основном за счет мостикобразования между компонентами бумажной массы с помощью противоположно заряженных функциональных групп молекул применяемых для этой цели соединений. Кроме такого механизма, когда используются высокомолекулярные соединения (полиэлектролиты), в процессе агрегации может преобладать нейтрализационный механизм благодаря высокой плотности заряда применяемых низкомолекулярных полиэлектролитов.

Начиная с 60-х гг. XIX в., когда флокулянты стали интенсивно использовать на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности для решения проблем ресурсосбережения, их ассортимент и объемы производства непрерывно возрастают. Так, например, на белорусских и российских предприятиях ежегодно применяют более 480 т полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы «Водамин-115», 200 т полиакриламида, 180 т полиэтиленimina и 360 т других видов полиэлектролитов при их общей потребности 1600–2000 т/год [1]. Их ассортимент постоянно расширяется за счет организации серийного производства различных видов синтетических полиэлектролитов неионогенного и ионогенного (анионного и катионного) типов, полиамфолитов, природных флокулянтов и биофлокулянтов.

Флокулянты представляют два больших класса серийно выпускаемых водорастворимых полимерных соединений:

- неионогенного типа (различные марки полиакриламида, полиэтиленоксида, «Сепаран», «Суперфлок», «Магнифлок», «Седипур»);
- ионогенного типа в виде полианионитов («Метас», «Метасол», ГИПАН, К, АМПС, «Аэрофлок», «Пьюрифлок А-21», ВК-1,

ВРП) и поликатионитов («Праестол», ВА-112, ВА-102, ВПК-101, ВПК-402, поливиниламин, КФ-4, КФ-6, полиэтиленимин, «Водамин-115», Л-14, ПКБ-1, «Стеарокс», «Катамин», КФ-91, ДМАЭМА, ДЭАЭМАА).

Таким образом, расширение ассортимента флокулянтов и рациональная технология их использования в технологии бумаги и картона способствуют комплексному решению технологических, экономических и экологических проблем. Особую актуальность и практическую значимость эти проблемы приобретают при замене первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) на вторичные (макулатуру).

6.2. СОСТАВ, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ

Флокулянты, применяемые в технологии бумаги и картона, представляют собой большой класс высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений в виде полиэлектролитов с разнообразными физико-химическими свойствами. Одним из основных требований, предъявляемых к ним, является хорошая растворимость в воде. Это важное свойство обеспечивается присутствием в полимерной цепи полиэлектролитов гидроксильных, амидных, аминных, карбоксильных и других функциональных групп.

В зависимости от способов получения флокулянтов по общепринятой классификации [1] их подразделяют на синтетические полиэлектролиты и полиэлектролиты биологического (природного) происхождения.

Среди водорастворимых полимеров большую группу составляют полиэлектролиты, представляющие собой ионосодержащие полимеры и имеющие в своем составе группы, легко ионизирующие в воде. По характеру ионогенных групп полиэлектролиты делятся на полианиониты (содержат в цепи полимера отрицательно заряженные группы), поликатиониты (содержат в цепи полимера положительно заряженные группы) и полиамфолиты (содержат отрицательно и положительно заряженные группы). Полиэлектролиты, не содержащие ионогенных групп, относят к классу неионогенных полимеров.

Стратегия синтеза полиэлектролитов формулируется следующим образом:

- 1) технология их получения из мономеров или полимеров должна быть экономически оправдана;
- 2) полученный продукт должен хорошо растворяться в воде и иметь определенное химическое строение с заданной молекулярной массой;
- 3) соединение не должно вызывать трудности при транспортировке и хранении.

Кроме того, полиэлектролит должен максимально проявлять флокулирующее действие. Поэтому далеко не каждый полиэлектролит является универсальным и эффективным флокулянтom для конкретных производственных условий.

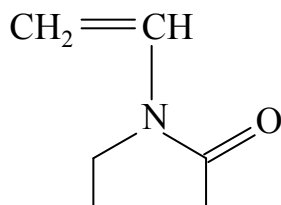
Синтетические полиэлектролиты. В настоящее время расширение ассортимента и увеличение объемов производства полиэлектролитов обеспечивается в основном за счет синтетических высокомолекулярных соединений, получаемых из сравнительно недорогого и доступного сырья. Во многом это стало возможным благодаря созданию промышленных ионосодержащих мономеров. Небольшие добавки таких веществ к основным мономерам позволяют модифицировать макромолекулы полимеров, придают им новые ценные эксплуатационные свойства и значительно расширяют ассортимент доступных полиэлектролитов. Кроме того, введенные в полимер дополнительные функциональные группы могут быть использованы для полимераналогичных превращений, что обеспечивает дополнительные возможности для создания новых видов полиэлектролитов.

подавляющее большинство синтетических полиэлектролитов получают полимеризацией и сополимеризацией виниловых мономеров, содержащих легко полимеризующуюся двойную связь и разнообразные функциональные группы и имеющих общую структурную формулу в виде $\text{CH}_2=\text{CRR}'$, где $\text{R} = \text{H}$ или CH_3 и R' – различные функциональные группы.

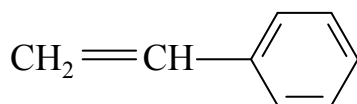
Ниже представлены виниловые мономеры, наиболее часто применяемые для синтеза водорастворимых полиэлектролитов:

- винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$;
- винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$;
- винилсульфокислота $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3\text{OH}$;
- акриламид $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$;

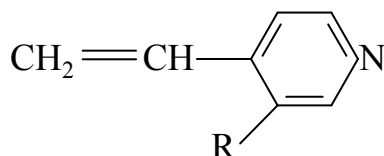
- метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$;
- гидроксиэтилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- аминоалкиловые эфиры метакриловой и акриловой кислот $\text{CH}_2=\text{CRCO}-\text{A}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}'_2$, где $\text{R} = \text{H}$ или CH_3 , $\text{A} = \text{O}$ или NH ; $\text{R}' = \text{алкил}$;
- винилпирролидон



- винилбензол (стирол)



- винилпиридины



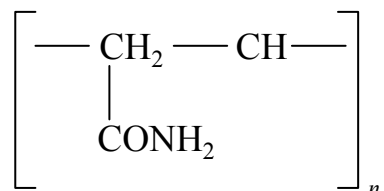
Синтез полиэлектролитов на основе виниловых мономеров осуществляется в основном двумя методами. По первому методу используют радикальную полимеризацию и сополимеризацию гидрофильных мономеров в растворе или блоке, а также суспензионную или эмульсионную полимеризацию с получением водорастворимых полимеров. По второму методу применяют химическую модификацию нерастворимых в воде полимеров с получением водорастворимых продуктов.

Синтез различных видов полиэлектролитов и технологические особенности их производства подробно описаны в литературе [3, 4]. Ниже приведена краткая характеристика таких основных видов синтетических полиэлектролитов, как неионогенных, ионогенных (полианионитов и поликатионитов) и полиамфолитов.

Неионогенные полиэлектролиты. За рубежом организовано серийное производство таких видов неионогенных полиэлектролитов, как «Сепаран» и «Суперфлок» (США), «Магнифлок» (Великобритания) и «Седипур» (ФРГ).

Среди промышленных синтетических полиэлектролитов как по масштабам практического использования, так и по объему производства ведущее место занимает полиакриламид (ПАА). Это обусловлено его невысокой стоимостью, низкой токсичностью и достаточно высокой эффективностью во многих флокуляционных процессах, в том числе и в технологии бумаги и картона.

Полиакриламид имеет структурную формулу



Акриламид легко полимеризуется и сополимеризуется с большинством виниловых мономеров, что дает возможность получать полиэлектролиты с требуемыми физико-химическими свойствами путем направленного синтеза и изменения их молекулярной массы, степени полимеризации и содержания различных функциональных групп. Реакционная амидная группа ПАА позволяет проводить полимераналогичные реакции. Это дает возможность получать полиэлектролиты на основе ПАА как анионного, так и катионного типов. Все это обуславливает постоянно возрастающий интерес к акриламиду и полимерам на его основе.

В промышленности ПАА получают радикальной полимеризацией в водных или водно-спиртовых растворах акриламида. В зависимости от технологии получения и степени полимеризации n конечный продукт может иметь молекулярную массу в пределах 10^6 – 10^7 у. е. Он выпускается в виде 8%-ного геля или твердого продукта [4]. Промышленные образцы ПАА содержат 3–6% аммонийной соли акриловой кислоты, образующейся в результате гидролиза акрилонитрила серной кислотой.

В работах [2–4] подробно рассмотрено влияние методов получения ПАА на его основные физико-химические свойства, условия хранения и способы применения. Вязкость водных растворов ПАА возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. В интервале рН от 1 до 10 ПАА ведет себя как неионогенный полиэлектролит. При $\text{pH} > 10$ происходит интенсивный гидролиз амидной группы до карбонильной. Макромолекулы ПАА в разбавленных растворах ($C = 0,01\%$) склонны к образованию ассоциатов

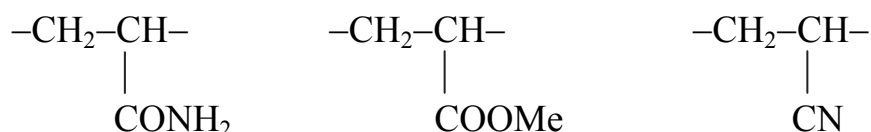
различного строения [5]. Наличие в цепях полимера амидных и карбоксильных групп приводит к их межмолекулярному взаимодействию путем образования между ними водородных связей. Незамещенная амидная группа ПАА легко подвергается химическим превращениям. После ее омыления получают анионные полиэлектролиты, а по реакциям Манниха – катионные полиэлектролиты. За рубежом выпускается большое количество полиэлектролитов на основе ПАА. Их молекулярная масса изменяется в широком диапазоне (от $3 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$ у. е.) [6].

На основе мономера полиакриламида $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-$ получают также следующие виды полиэлектролитов:

1) сополимер акриламида с акриловой кислотой и ее солями (ПАА и гидролизированный ПАА)



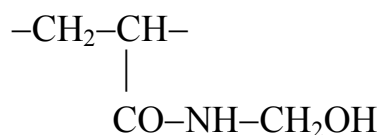
2) сополимер акриламида с солями акриловой кислоты и акрилонитрилом (гидролизированный полиакрилонитрил марок К-4 и К-6)



3) сополимер акриламида с виниламином



4) N-метилоакриламид (ПАМформ)



5) N-диметиламинометилакриламид (марок КФ-4 и КФ-6)



6) N-сульфометакриламид натрия



Среди водорастворимых гетероцепных кислородсодержащих полимеров практическое значение имеет полиэтиленоксид со структурной формулой $\text{H}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{OH}$.

Интенсивное использование полиэтиленоксида на бумажных и картонных предприятиях началось с 1950 г., когда удалось синтезировать высокомолекулярные образцы полимера. Полиэтиленоксид представляет собой кристаллический водорастворимый полимер. В отличие от виниловых карбоцепных полимеров полиэтиленоксид получают в широком интервале молекулярной массы – от олигомеров (полиэтиленгликоли) до высокополимеров с молекулярной массой в несколько миллионов [7]. Последние получают методом ионно-координационной полимеризации этиленоксида в присутствии алюминийорганических катализаторов.

При работе с полиэтиленоксидом следует помнить, что, как и большинство полиэфиров, его растворы склонны к окислению и деструкции полимерной цепи [5]. Это проявляется в снижении вязкости растворов при хранении. Кислоты, следы тяжелых металлов и окислители ускоряют эти процессы. Окисление полиэтиленоксида происходит через образование гидропероксидных соединений, разложение которых вызывает разрыв цепи полимера. Для предотвращения нежелательных процессов деструкции применяют такие стабилизаторы-антиоксиданты, как пиперазины, меркаптобензимидазол или йодид калия [3]. Деструкция полимерных цепей полиэтиленоксида наблюдается и в случае интенсивного перемешивания его растворов, о чем следует помнить как при приготовлении, так и при использовании растворов этого полиэлектролита.

Важное преимущество полиэтиленоксида как неионогенного полиэлектролита заключается в отсутствии заметной зависимости его флокулирующей способности от pH дисперсионной среды и знака заряда частиц дисперсной фазы микрогетерогенной системы. Обычно флокулирующее действие полиэтиленоксида возрастает с увеличением степени его полимеризации. Особенностью полиэтиленоксида является его способность образовывать легко

разрушающиеся при перемешивании флоккулы из-за слабой адсорбции макромолекул на поверхности твердой фазы.

Анионные полиэлектролиты (полианиониты). К этому классу соединений относятся водорастворимые полимеры, содержащие карбоксильные, сульфатные и фосфатные группы [3, 8]. В зависимости от константы диссоциации ионогенных групп различают сильнокислотные (содержат анионы $-\text{SO}_4^{2-}$ и $-\text{PO}_4^{3-}$) и слабокислотные (содержат карбоксильные группы $-\text{COOH}$) полианиониты.

Типичными представителями слабых поликислот являются полиакриловая (ПАК), полиметакриловая (ПМАК) и альгиновая кислоты, а также «Метас», «Метасол», ГИПАН, К и «Аэрофлок». К сильным поликислотам относятся полиэтиленсульфокислота, полистиролсульфокислота, «Гепарин», АМПС, ВК-1 и «Пьюрифлок А-21».

Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе акриловой и метакриловой кислот представляют собой обширный класс анионных полиэлектролитов, применяемых для регулирования коллоидно-химических свойств суспензий. Отрицательно заряженные карбоксильные группы этих макромолекул обуславливают высокие сорбционные и адгезионные характеристики этого класса полиэлектролитов.

В промышленном масштабе ПАК и ПМАК получают полимеризацией акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ и метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ или их солей в присутствии пероксидных инициаторов. При их полимеризации в водной среде в присутствии персульфата калия образуется ПАК (ПМАК), молекулярная масса которой достигает $3 \cdot 10^5$ у. е., тогда как в диоксане в присутствии бензоилпероксида молекулярная масса образующихся поликислот не превышает $3 \cdot 10^4$ у. е. [8].

Способность акриловых кислот легко сополимеризовываться с другими непредельными соединениями позволяет осуществлять направленный синтез полиэлектролитов с определенными функциональными группами, придающими сополимерам ценные эксплуатационные свойства. Сополимеризацией акриловых кислот с такими неионогенными мономерами, как акриламид и N-винилпирролидон, удается добиться увеличения молекулярной массы сополимеров, что особенно важно при синтезе этой группы полиэлектролитов с целью повышения их флокулирующей способности. Использование дешевых мономеров типа акриламида и акри-

лонитрила снижает себестоимость готового продукта. В промышленных условиях сополимеризацию акриловых кислот с другими виниловыми мономерами обычно проводят методами суспензионной и эмульсионной полимеризации.

Водорастворимые полианиониты на основе акриловой и метакриловой кислот получают также сополимеризацией с такими нерастворимыми в воде мономерами, как акрилонитрил и эфиры акриловых кислот [3]. Гранулированный сополимер метакриламида и метакриловой кислоты с молекулярной массой около 10^6 у. е. выпускается в России под торговой маркой «Метас», а нейтрализованный щелочью – под маркой «Метасол».

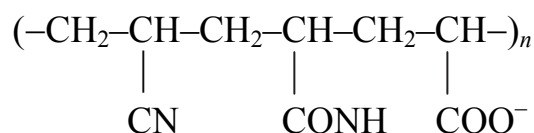
Эффективность флокулирующего действия ПАК и ПМАК заметно возрастает при повышении степени нейтрализации их карбоксильных групп щелочью до 30–40% и проклейке бумажных масс в нейтральной и слабощелочной средах. Макромолекулы этих полиэлектролитов склонны к значительным конформационным изменениям благодаря гибкости полимерной цепи и высокой плотности зарядов в ионизированном состоянии. Степень диссоциации карбоксильных групп возрастает по мере их нейтрализации щелочью, что приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка в растворе за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп [5]. Это и является основной причиной их эффективного действия при значениях pH бумажной массы выше 7.

За рубежом производится широкий ассортимент анионных флокулянтов на основе ПАК, ПМАК и сополимеров на их основе. Наиболее эффективными представителями сильнокислотных полианионитов являются «Аэрофлок» и «Пьюрифлок А-21», выпускаемые фирмой Lubricol Corp. (США). Аналогом «Пьюрифлок А-21» выступает ВК-1 российского производства. Его получают на основе полимераналогичных превращений полистирола, полиакриламида и других мономеров с последующей обработкой полученного продукта бисульфитом натрия.

Сложность аппаратного оформления при производстве полианионитов на основе малеиновой и фумаровой кислот сдерживает их серийное производство, а следовательно, и применение их на бумажных и картонных предприятиях.

Распространены также полимераналогичные способы получения слабокислотных полианионитов марок ГИПАН и К. Наибольшее

распространение получил продукт щелочного гидролиза полиакриламида и полиакрилонитрила [9]. Механизм омыления щелочью включает ряд последовательных стадий, приводящих к образованию амидных, нитрильных и карбоксильных групп, а также частично нафтиридиновых циклов. Гетерофазное омыление проводят при 80–90°C, достигая 80%-ной степени превращения нитрильных групп. Получаемый пастообразный водорастворимый продукт имеет структурную формулу



Омылением полиакрилонитрила каустиком производят технический продукт под торговой маркой ГИПАН в виде 10%-ного геля. Степень гидролиза составляет 70–75% [9]. Установлено, что омылением полиакрилонитрила в водно-спиртовой среде можно получить полианионит в виде порошка, являющегося более удобной товарной формой, чем гели. Варьированием условий омыления полиакрилонитрила выпускают полианиониты с различной степенью гидролиза, известные под торговой маркой К. Наиболее широкое применение они находят в качестве регуляторов-стабилизаторов глинистых растворов в технологии бурения и в качестве флокулянтов при производстве бумаги и картона в нейтральной и слабощелочной средах.

Для получения анионных полиэлектролитов часто используют реакцию гидролиза незамещенной амидной группы полиакриламида. Степень гидролиза полиакриламида зависит от концентрации щелочи, продолжительности реакции и температуры процесса [6]. Скорость гидролиза полиакриламида резко снижается при 40%-ной степени превращения амидных групп [10]. Достигнуть 100%-ной степени гидролиза не удастся даже в жестких условиях. При этом происходит резкое снижение молекулярной массы в результате деструкции полимерной цепи.

На большом числе бумажных масс, отличающихся составом по волокну и присутствующими химическими веществами, показано [3, 6], что наивысшей флокулирующей активностью обладает полиакриламид со степенью гидролиза около 30%. Образовавшиеся в результате гидролиза карбоксильные группы за счет отталкивания одноименных зарядов приводят к увеличению размеров по-

лимерного клубка, сопровождающегося повышением вязкости водных растворов. Это, в свою очередь, способствует росту флокулирующей активности полимера. Активность полиакриламида зависит также от гетерогенности продуктов, образующихся при различных условиях гидролиза.

К основным недостаткам слабокислотных анионных полиэлектролитов относятся сильная зависимость их флокулирующей активности от pH дисперсионной среды (вплоть до потери способности к дестабилизации суспензий в кислых средах) и склонность к образованию с ионами многозарядных металлов нерастворимых осадков. Перечисленные трудности удастся преодолеть при использовании сильнокислотных полианионитов, остающихся в диссоциированном состоянии в широком интервале значений pH.

В настоящее время промышленностью выпускаются такие сульфоновые мономеры, как винилсульфокислота, стиролсульфокислота и сульфозтилметакрилат. Однако они не находят широкого применения из-за слабой полимеризуемости, склонности к гидролизу и высокой стоимости.

В последние годы привлекает внимание относительно недорогой, гидролитически устойчивый, легко полимеризующийся мономер АМПС, представляющий собой 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту. Он выпускается с 1981 г. американской фирмой Lubricol Corp. [11]. С использованием АМПС и ряда виниловых мономеров (в частности, акриловой кислоты, акриламида, акрилонитрила и др.) синтезирована большая группа высокомолекулярных сильнокислотных полианионитов, устойчивых в водных растворах, содержащих ионы Ca^{2+} и проявляющих высокую флокулирующую активность в широком интервале значений pH бумажных масс [12].

Наиболее распространенным промышленным способом получения сильнокислотных полианионитов является сульфирование полистирола концентрированной серной кислотой в инертном растворителе в присутствии катализатора сульфата серебра [13]. При этом удастся добиться 100%-ной степени сульфирования без заметного разрушения полимерной цепи.

Сульфированием суспензионного полистирола получают полимер марки ВК-1. Сульфополистирол, нейтрализованный щелочью, выпускается в виде порошка. Разбавленные растворы

(концентрация до 0,1%) этих полиэлектролитов склонны к образованию глобулярных структур размером 10–20 нм.

Катионные полиэлектролиты (поликатиониты). Подавляющее большинство практических задач, возникающих в технологии бумаги и картона, связано с необходимостью флокуляции отрицательно заряженных волокон. Это во многом стимулирует работы по синтезу катионных полиэлектролитов, которые за счет электростатического взаимодействия адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях.

Поликатиониты в зависимости от химического состава подразделяются на сильно- и слабоосновные. Слабоосновными флокулянтами являются полиэлектролиты, содержащие в полимерной цепи первичные, вторичные и третичные атомы азота, способные протонироваться в водных растворах. К поликатионитам относятся такие соединения, как поливиниламин, полиэтиленимин, поливинилпиридины и др. Их заряд определяется константой диссоциации ионогенных групп и сильно зависит от pH среды. Сильные полиоснования чаще всего получают исчерпывающим алкилированием атомов азота слабоосновных поликатионитов. К ним относятся четвертичные соли винилпиридинов, аминоэтиловых эфиров акриламида (АК) и метакриламида (МАК).

Поликатиониты получают полимеризацией катионных мономеров, поликонденсацией реакционноспособных соединений, а также путем полимераналогичных превращений высокомолекулярных соединений. Наиболее распространенным способом получения слабоосновных поликатионитов является радикальная полимеризация виниловых мономеров.

Для крупнотоннажного производства часто применяют два типа виниловых мономеров: аминоалкиловые эфиры АК и МАК и винилпиридины (2-винилпиридин, 4-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин) [14, 15].

В промышленных условиях поливинилпиридины получают полимеризацией мономеров в органических растворителях или полимеризацией водных растворов солевых форм мономеров в присутствии пероксидных инициаторов.

Другим важным классом мономеров со слабоосновными функциональными группами являются сложные эфиры α - и β -ненасыщенных кислот и амидов акриловой, метакриловой, фумаровой, итаконовой кислот, акриламида и метакриламида, содержащие в

алкоксиле аминогруппы и отвечающие общей формуле $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{COZA}-\text{NR}_2$, где $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{Z} = \text{O}, \text{NH}$; $\text{A} = -(\text{CH}_2-)_n$ при $n = 2-4$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Из большого числа аминоэтиловых эфиров непредельных кислот и амидов наибольшее распространение получили аминоалкиловые эфиры АК и МАК, получаемые переэтерификацией эфиров акриловых кислот аминспиртами [16]. Наиболее доступными и часто употребляемыми являются диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) и диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМА) и соответствующие метакриламида – ДМАЭМАА и ДЭАЭМАА. Эти мономеры легко полимеризуются и сополимеризуются методами радикальной полимеризации в воде и органических растворителях, суспензионной полимеризации в водно-органических смесях, а также эмульсионной полимеризации.

Полимеры и сополимеры на основе аминоалкиловых эфиров АК и МАК находят широкое применение в качестве флокулянтов при производстве клееных видов бумаги и картона в кислой среде. Для этих целей слабоосновные поликатиониты чаще всего получают сополимеризацией ДЭАЭМА (или ДМАЭМА) и гидрофильных мономеров – акриламида, N-винипирролидона и др. Сравнительно небольшие добавки катионных звеньев в макромолекулы неионогенных полиэлектролитов существенно улучшают их флокуляционные характеристики.

Недостатком поликатионитов на основе аминоэтиловых эфиров АК или МАК является их склонность к гидролизу при $\text{pH} > 10$.

Ценными эксплуатационными характеристиками обладают сильноосновные аммониевые поликатиониты, находящиеся в диссоциированном состоянии в широком интервале значений pH . Их получают полимеризацией соответствующих солей либо алкилированием слабоосновных поликатионитов алкилгалогенидами, диметилсульфатом, бензилхлоридом и другими алкилирующими агентами.

Четвертичные соли ДЭАЭМА, других аминоалкиловых эфиров и амидов легко сополимеризуются с виниловыми мономерами. Особенностью получаемых гомо- и сополимеров является легкость регулирования не только гидрофобно-гидрофильного баланса с различной длиной углеводородной цепи, но и целенаправленного изменения их поверхностно-активных свойств. Это дает возможность производить флокулянты, предназначенные для селективной

флокуляции. Поликатиониты этого класса с достаточно выраженной поверхностной активностью на границе раздела раствор – воздух относятся к классу полимыл. Они широко применяются в качестве флокулянтов для очистки сточных вод бумажных и картонных предприятий [17]. Введение гидрофобных групп заметно повышает флокулирующую активность поликатионитов, полученных на основе четвертичных солей ДЭАЭМА и винилпиридинов. Так, сополимер ДЭАЭМА/акриламид, алкилированный бутилбромидом, при флокуляции мельштоффа заметно превосходит неалкилированный полиэлектролит. Аналогичные данные получены для сильноосновных поливинилпиридинов. Наиболее эффективными флокулянтами являются полиэлектролиты, степень алкилирования которых составляет 30–40%.

Синтез водорастворимых сильноосновных поликатионитов, полученных на основе четвертичных солей аминоклакрилатов и винилпиридинов, осуществляется следующими способами:

- спонтанной полимеризацией в концентрированных водных растворах;
- радикальной полимеризацией в водно-спиртовых растворах;
- получением в одну стадию пиридиновых солей и их последующей полимеризацией;
- алкилированием полиоснований алкилирующими агентами.

На основе этих методов в России выпускаются сильноосновные поликатиониты ППС, представляющие собой продукты полимеризации мономерной соли 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата. Поликатионит ППС получают в виде 45–60%-ного геля или порошка. Алкилированием полиДЭАЭМА и полиДМАЭМА производят полиэлектролиты марок ВА-112 и ВА-102.

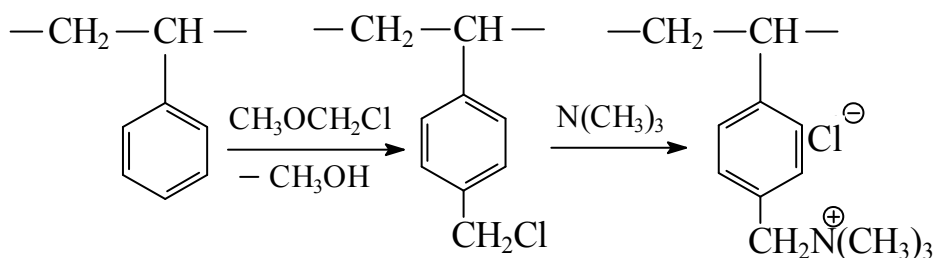
Некоторые слабоосновные и сильноосновные поликатиониты получают методом полимераналогичных превращений полистирола, полиакриламида и полиэпоксидов. Для этих целей применяют следующие реакции:

- 1) взаимодействие вторичных и третичных аминов с алкилирующими агентами, приводящее к образованию третичных и четвертичных аминогрупп (реакция Меншуткина);
- 2) модификация незамещенных полиамидов путем их диалкиламинометилирования (реакция Манниха);
- 3) расщепление полиамидов гипохлоритом натрия (реакция Гофмана).

К достоинствам этих методов относятся возможность утилизации ряда отходов переработки высокомолекулярных соединений, сравнительно недорогое сырье и несложная технология.

Недостатки полимераналогичных методов модификации полимеров обусловлены сложностью достижения высоких степеней превращения, неоднородностью распределения ионогенных групп вдоль полимерной цепи и многостадийностью процессов. Однако они часто компенсируются существенным повышением флокулирующей способности получаемых полиэлектролитов.

Распространенным промышленным способом синтеза водорастворимых поликатионитов является хлорметилирование полистирола в органическом растворителе избытком монохлорметилового эфира при 30–60°C с последующим аминированием по реакции Меншуткина. Степень превращения на этой стадии достигает 75–95% [17]. По этой технологии путем аминирования триметиламином получают сильноосновной поликатионит марки ВА-2 или ВПК-101:



Сильноосновные поликатиониты отличаются нерегулярным строением полимерной цепи, что связано с невысокой степенью хлорметилирования и аминирования полистирола. В водном растворе ВПК-101 полностью диссоциирован при pK_a , равном 11,3.

Простейшим представителем слабоосновных полиаминов является поливиниламин [18]. Его получают по реакции Гофмана разложением полиакриламида (или других амидов) гипохлоритом натрия по реакции



Максимальный выход и высокая степень превращения, превышающая 90%, достигаются при избытке гипогалогенида и высокой концентрации щелочи при температуре ниже 5°C.

Разработан доступный метод получения поликатионитов модификацией ПАА по реакции Манниха путем конденсации

формальдегида с амидной группой ПАА и третичным амином [19]. При оптимальных условиях (эквимольное соотношение реагентов, щелочная среда и температура 60°C) достигается максимальная конверсия амидных групп, составляющая 30 мол. %. Модифицированный ПАА превосходит исходный полимер по флокулирующей активности ко многим суспензиям [2].

Среди серийно выпускаемых поликатионитов, получаемых методами полимеризации невиниловых мономеров, большой удельный объем занимают следующие высокомолекулярные соединения:

– полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (в Республике Беларусь производит завод «Полимир» под торговой маркой «Водамин-115»);

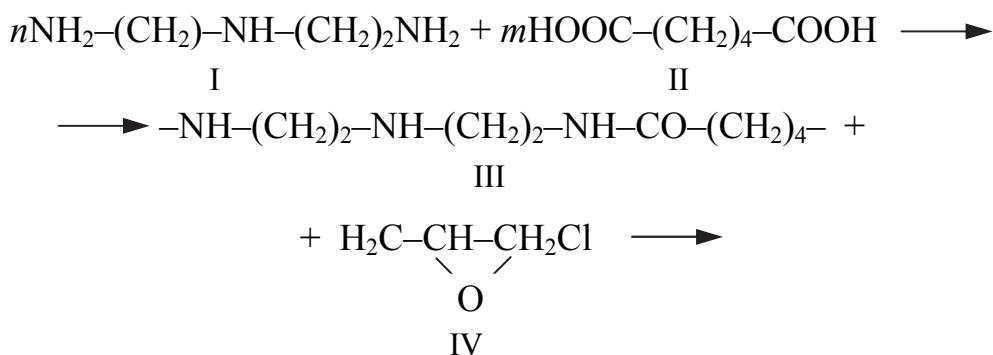
– полиэтиленимин (ПЭИ), ВПК-402 (аналог полидиаллиламина (ПДАА) под фирменным названием «Катфлок» (ФРГ));

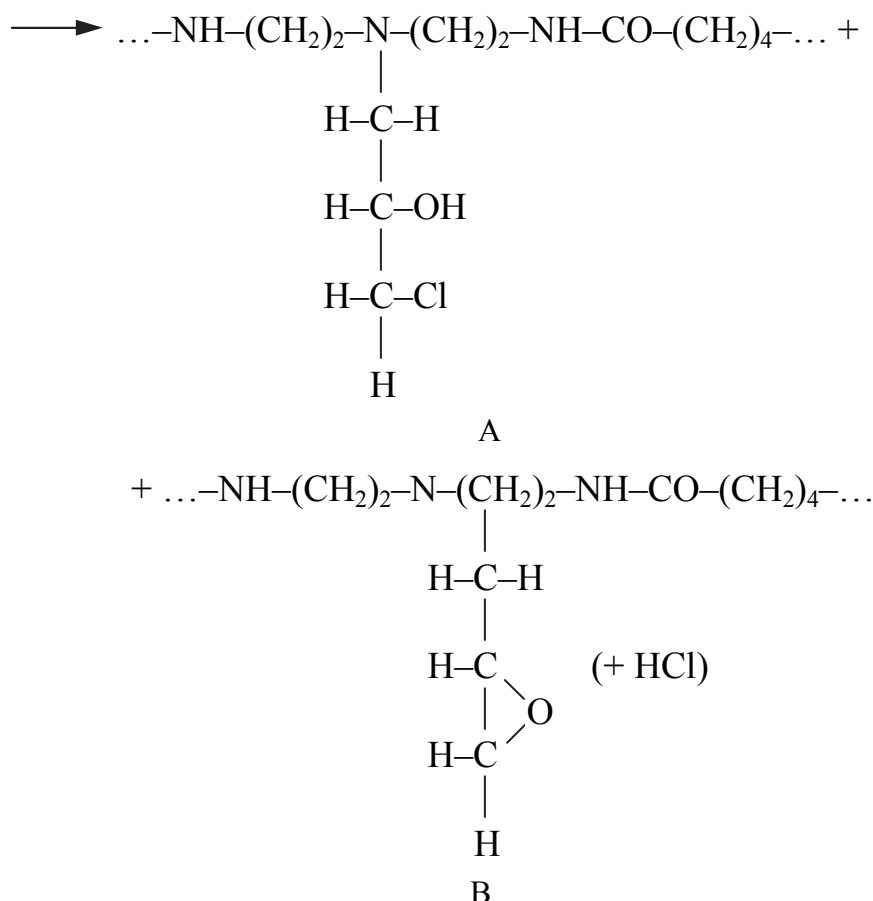
– Л-14, ПКБ-1, Polimin, КФ-91;

– различные марки «Седипура» и «Пьюрифлока».

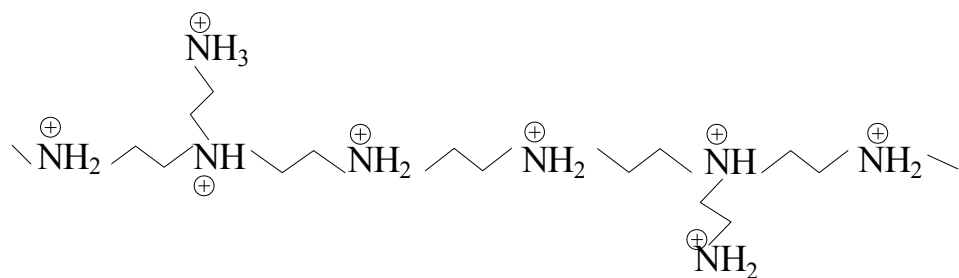
Полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола является продуктом поликонденсации адипиновой кислоты и диэтилентриамина; на завершающей стадии модификацию полученного продукта осуществляют эпихлоргидрином [20]. Такая технология требует достаточно сложного аппаратного оформления.

Однако, по данным патента [21], аналогичный по флокулирующей активности поликатионит производят в США по технологии, не требующей применения уникального оборудования. Серийное производство этого поликатионита со структурной формулой (А) или (В) либо в виде их смеси (А + В) основано на последовательном взаимодействии диэтилтриамина (I) и адипиновой кислоты (II) с образованием полиамидполиамина (III) и последующим взаимодействием его с эпихлоргидрином (IV). При этом протекают следующие реакции:





Полиэтиленимин (ПЭИ) является простейшим представителем алифатических полимерных оснований. Эти соединения образуют большую группу водорастворимых аминов, отличающихся молекулярной массой и степенью полимеризации [22, 23]. ПЭИ в протонированной форме имеет строение



Катионной полимеризацией 30–40%-ных водных растворов этиленими́на в присутствии катализаторов получают ПЭИ с молекулярной массой 600–10 000 у. е. Высокомолекулярный ПЭИ получают поликонденсацией низкомолекулярного ПЭИ и эпихлоргидрина или органических дихлоридов в водном растворе.

Протонирование атомов азота сопровождается повышением электролитного набухания клубка ПЭИ и увеличением его гидродинамических размеров [23]. Высокая плотность положительного заряда макромолекул обуславливает неполную степень диссоциации (протонирования) аминогрупп, не превышающую 81% даже в водных растворах сильных кислот.

Макромолекулы сильноразветвленного ПЭИ обладают повышенной жесткостью и в водном растворе склонны к образованию надмолекулярных агрегатов за счет водородных связей [24]. Степень агрегации определяется концентрацией полимера и pH раствора. Высокая плотность реакционноспособных аминных групп позволяет осуществить широкий круг полимераналогичных превращений реакциями алкилирования, восстановительного аминирования и др. Алкилирование ПЭИ алкилгалогенидами C_4 – C_{16} приводит к росту молекулярной массы, но в то же время к снижению характеристической вязкости, что указывает на образование более компактных глобулярных структур. Несмотря на то, что ПЭИ значительно менее токсичен, чем этиленимин, к нему предъявляются строгие санитарно-технические требования. С целью снижения токсичности проводят его модификацию рядом доступных виниловых мономеров (акриловой кислотой, акриламидом и др.) с образованием полиамидоиминов. При модификации до 20% первичных и вторичных аминогрупп флокулирующая активность ПЭИ остается на высоком уровне [2].

За рубежом на основе ПЭИ производят две основные группы флокулянтов:

1) с молекулярной массой менее 1000 у. е. (например, «Седипур» марки КА (ФРГ) и «Пьюрифлок-31» (США) в виде 20–50%-ных водных растворов);

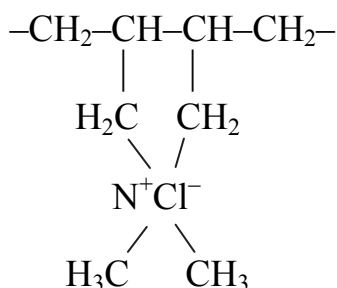
2) с молекулярной массой более 1000 у. е. (например, «Седипур» марок CF и CL (ФРГ) в виде порошкообразных продуктов).

Большой класс полимеризующихся мономеров составляют вещества, содержащие аллильную группу $CH_2=CH-CH_2-R$, где $R = OH, Cl, NH_2$ и др. Практический интерес для производства флокулянтов представляют следующие диаллиловые и триаллиловые мономеры:

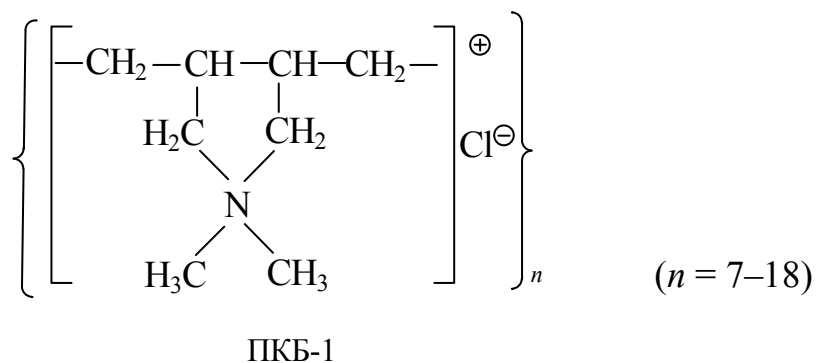
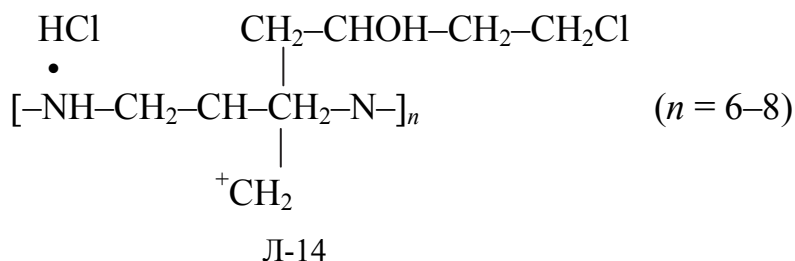
- диаллиламин $HN-(CH_2-CH=CH_2)_2$;
- триаллилфосфат $OR-(CH_2-CH=CH_2)_3$;
- триаллилфосфит $R-(CH_2-CH=CH_2)_3$.

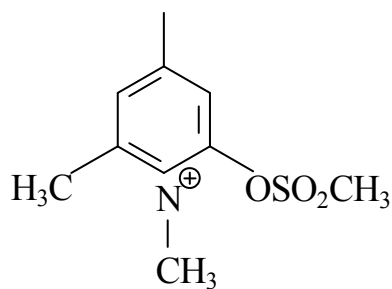
Радикальной полимеризацией четвертичной соли диаллиламина получают водорастворимый сильноосновной поликатионит ПДАА (молекулярная масса превышает 10^5 у. е.), широко применяющийся на практике.

Методом ЯМР-спектроскопии [25] было показано, что полимер ПДАА существует в виде пятичленного пирролидинового цикла, а не шестичленного – пиперидинового, как считалось ранее. За рубежом ПДАА выпускается рядом компаний, в том числе под фирменным названием «Катфлок». В странах СНГ он известен как флокулянт ВПК-402 со структурной формулой



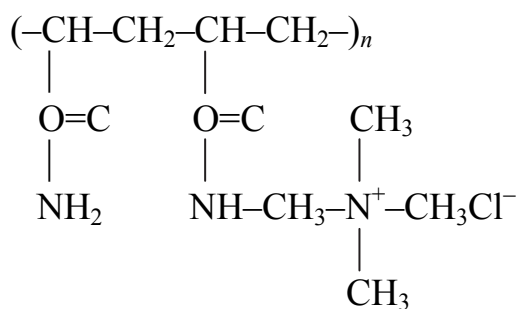
Практический интерес представляют флокулянты Л-14 (продукт реакции конденсации эпихлоргидрина и аммиака при их мольном соотношении 1 : 0,43), ПКБ-1 (поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид) и КФ-91. Их структурные формулы представлены ниже:



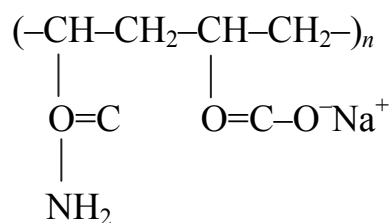


КФ-91

За рубежом широко используют полиэлектролит «Праестол» производства фирмы BASF (ФРГ). Он представляет собой сополимер катионного типа (К) (в виде сополимера акриламида с акрилатом натрия) или анионного типа (А) (в виде сополимера акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида) со следующими структурными формулами:



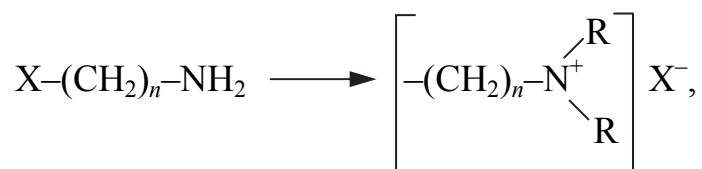
Тип К



Тип А

Сильным полиоснованием, содержащим четвертичные атомы азота в основной цепи, является большой класс полимеров, получивших общее название ионенов.

Ионены характеризуются высокой плотностью положительного заряда, имеют линейное строение и сравнительно невысокие значения молекулярной массы. Наиболее часто ионены получают поликонденсацией диалкиламиноалкилбромидов, а также взаимодействием α , ω -бисдиалкиламинов с α , ω -дибромалканами (реакция Меншуткина):



где X – галоген.

Образование линейного полимера по этой реакции происходит при $n \geq 7$, тогда как при $4 \leq n \leq 6$ получаются циклические соединения.

Практическое применение находят и другие методы образования ионенов. Например, их синтезируют взаимодействием алканоламинов с двухосновными кислотами с последующим алкилированием третичных оснований [26]. Использование ионенов при производстве бумаги и картона представляет новое направление в технологии получения и применения этого класса соединений.

Следовательно, поликатиониты представляют обширный класс флокулянтов. Рациональное их использование способствует практическому решению проблем, возникающих в технологии бумаги и картона.

Полиамфолиты. В практике флокуляции находит применение новый обширный класс полиэлектролитов в виде полиамфолитов, сочетающих в одной макромолекуле кислотные и основные группы. Полиамфолиты классифицируют по таким признакам, как степень диссоциации ионогенных групп (сильно- и слабодиссоциирующие), распределение зарядов вдоль цепи (регулярные, нерегулярные), степень однотипности функциональных групп (моно- и полифункциональные) и др.

В зависимости от pH бумажных масс суммарный заряд макромолекул полиамфолитов является положительным (в кислой среде) или отрицательным (в нейтральной и щелочной средах). В изоэлектрической точке, когда заряд макромолекулы равен нулю, полиамфолит проявляет свойства незаряженного полимера. Изменение зарядных характеристик влияет на гидродинамические параметры макромолекул и их растворимость [27].

Большинство синтетических полиамфолитов со статистическим распределением ионогенных групп получают сополимеризацией кислотного и основного мономеров. Первые работы были выполнены с использованием 2-винилпиридина и акриловой (метакриловой) кислоты [15].

Радикальной полимеризацией мономерных смесей различного соотношения получают, как правило, нерегулярные полиамфолиты блочного строения. Строение получаемых полиамфолитов определяется степенью диссоциации полимеризующихся

мономеров. Изменением рН мономерной смеси диэтиламиноэтилметакрилата и метакриламида варьируют распределение звеньев в макромолекулах образующегося сополимера. Если в кислой среде это носит статический характер, то в щелочной среде преобладает доля чередования в цепи основного и кислотного мономеров [27].

Наиболее регулярные полиамфолиты получены методами полимераналогичных превращений полимеров. Строго чередующиеся полиамфолиты синтезированы сополимеризацией малеинового ангидрида и N-винилсукцинимиды с их последующим кислотным гидролизом в водной среде при рН 3–4 [28].

В процессах флокуляции бумажных масс полиамфолиты имеют преимущество перед поликатионитами [27–29], поскольку при достаточно высокой флокулирующей способности они ускоряют процесс перезарядки частиц дисперсной фазы микрогетерогенной системы и интенсифицируют их агрегирование.

Природные флокулянты. Природные флокулянты, в отличие от синтетических, получают методами химической модификации таких природных мономеров, как целлюлоза и ее производные, а также крахмал.

Среди водорастворимых производных целлюлозы наибольшее практическое применение находят простые эфиры: натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ), оксиметилцеллюлоза (ОМЦ) и гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ). Их получают по реакции этерификации целлюлозы алкилгалогенидами, диметилсульфатом, виниловыми мономерами, этиленоксидом и этиленгликолем [30].

Флокулирующую активность водорастворимых производных целлюлозы повышают путем привитой полимеризации виниловых мономеров [31]. Это позволяет увеличивать молекулярную массу сополимеров, а также вводить необходимые функциональные группы.

Например, по данным авторов работы [31], флокулирующая способность привитых сополимеров целлюлозы и акриламида по отношению к суспензии каолина увеличивается в 1,3–1,5 раза с ростом молекулярной массы привитого ПАА на 10–15%.

Широкое применение в качестве флокулянтов находят крахмал и его производные. Ионотворный характер нативного раство-

римого крахмала обусловлен наличием в его составе небольшого количества фосфатных групп (около 0,1%), что обеспечивает его сорбируемость и флокулирующую способность по отношению к разнообразным суспензиям [2].

Повышение флокулирующей активности природного крахмала достигается его химической модификацией по первой, третьей и шестой гидроксильным группам ангидропиранозного кольца. Для этого используют химические реакции, аналогичные при получении водорастворимых производных целлюлозы.

Флокулянты на основе крахмала разрешены для применения во многих странах. Они выпускаются промышленностью под названиями «Виспрофлоки» (США, ФРГ), «Флокгели» (Нидерланды), «Азим» и «Неогум» (Франция), а также «Флокал» (Чехия).

Методом привитой сополимеризации виниловых мономеров удастся увеличить флокулирующую способность крахмала и получить ряд привитых сополимеров катионного, анионного и неионогенного типов [32]. Они образуют однородные клейстеры при использовании нативного крахмала и растворы при применении водорастворимых крахмалов. Катионные крахмалы получают с использованием аминоэтиловых эфиров метакриловой кислоты, в частности соли ДЭАЭМА · HNO₃ [33], флокулирующая активность которых возрастает с увеличением частоты прививки и по мере возрастания молекулярной массы привитого полиДЭАЭМА · HNO₃.

Метод привитой полимеризации позволяет ввести от 1 до 50 моль винилового мономера по отношению к крахмалу. Молекулярная масса привитого полимера может варьировать в широких пределах – от нескольких тысяч до десятков тысяч.

Аналогичным путем получают привитые сополимеры крахмала с полиакриламидом или полиакрилонитрилом [34].

Следовательно, привитые сополимеры на основе крахмала в десятки раз эффективнее исходного крахмала и нередко превосходят традиционно применяемые синтетические флокулянты. Поскольку стоимость полисахаридов, таких как крахмал, целлюлоза, ниже, чем виниловых мономеров, то их введение в молекулу синтетического флокулянта экономически оправдано [32–35].

6.3. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ФЛОКУЛЯЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Наиболее перспективными флокулянтами, используемыми в технологии бумаги и картона, являются поликатиониты (катионные полиэлектролиты). Несмотря на кажущуюся грандиозность ассортимента серийно выпускаемых поликатионитов, их реальной основой (с точки зрения требуемой флокулирующей активности) являются полиэтиленимины, полиамидамины, катионированные крахмалы и модификации полиакриламида. Рациональная технология их применения сопровождается также интенсификацией процесса электролитной коагуляции при проклейке бумаги и картона в кислой [36], нейтральной и слабощелочной [37] средах.

Стратегия использования поликатионитов зависит от композиционного и фракционного состава бумажных масс, коллоидно-химических свойств применяемых веществ (природных и синтетических), расходных и режимных параметров процессов проклейки, наполнения и упрочнения, а также от физико-химических свойств используемого полиэлектролита [38–43].

Развитию теоретических основ флокуляционных процессов при применении поликатионитов в бумажных массах, представляющих собой полидисперсные системы, способствовали работы [44–46], в которых на примере полиэтиленимина механизм флокуляции рассматривается с позиций классической теории коагуляции. По этому механизму катионная макромолекула адсорбируется на участках поверхности волокон, имеющих локализованный отрицательный заряд, т. е. по принципу электростатического взаимодействия, которое, вероятно, сопровождается ионообменом. Одновременно не исключена возможность адсорбции этих макромолекул за счет водородных связей, но, по-видимому, уже после насыщения или пространственного блокирования отрицательных центров на волокне. При адсорбции снижается электрокинетический потенциал, и поэтому гидратные оболочки диффузного слоя резко сжимаются.

При такой адсорбции макромолекул флокулянта происходит определенное вытеснение гидратирующей воды с поверхности волокна и за счет этого незначительно повышается его гидрофоб-

ность. Поэтому волокно, ранее имевшее стабилизирующий слой молекул воды, теперь не имеет его или имеет слой уменьшенной толщины. Это резко снижает коллоидную стабильность, и поэтому мелкие волокна, как наиболее подвижные, начинают ассоциироваться вокруг крупных волокон.

Установлено [36], что флокулянты «компенсируют» поверхностный заряд волокон. После ассоциации мелких волокон с крупными волокнами увеличивается степень удержания волокна в структуре бумажного (картонного) полотна на стадии его обезвоживания, а также возрастает поровое пространство между возникающими ассоциациями, что способствует повышению скорости обезвоживания бумажных (картонных) масс в сеточной части бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Продолжительность взаимодействия молекул поликатионита с компонентами бумажной массы сокращается до нескольких секунд или долей секунд при увеличении молекулярной массы полиэлектролита, что свидетельствует об эффективности его флокулирующего действия [36, 43].

Молекулы полиэлектролита, адсорбируясь на «поверхности» флоков, образуют «макрокапсульную оболочку» вокруг волокон, имеющих на внешней поверхности компенсированные отрицательные заряды. Частично же компенсированные по поверхностному заряду флоки «собирают» на своей «поверхности» более подвижное мелкое волокно и другие компоненты, присутствующие в бумажной массе. Софлокуляции мелковолокнуистой фракции (мельштоффа) с основными флоками способствуют как электростатические, так и гидрофобные взаимодействия.

При увеличении расхода поликатионита образовавшаяся «макрокапсульная оболочка» накапливает на своей «поверхности» слой из молекул полимера, пока не заполнятся все активные центры на внешней «поверхности» флока.

Следовательно, наилучшие условия для флокуляции создаются тогда, когда свободные мелкие волокна (мельштофф) и другие компоненты бумажной массы, а также «поверхность» флоков адсорбируют оптимальное количество молекул поликатионита.

Флокулирующую активность поликатионита повышают увеличением содержания в его полимерной цепи функциональных групп, например четвертичных аммониевых [45]. Это приводит к увеличению вероятности электростатической флокуляции, однако

роль гидрофобизирующего фактора незначительно уменьшается. Поэтому оптимальное соотношение между гидрофобными и гидрофильными центрами в молекулах поликатионита приводит к тому, что кроме электростатического фактора возрастает роль фактора проклейки [36, 47].

При использовании солей аминов (например, нормального ряда) отрицательные центры чередуются с нейтрализованными, но более гидрофобными центрами, чем в случае применения поликатионита [48–50].

Мозаичное распределение зарядов и гидрофобных зон вызывает возникновение структур как за счет электростатических, так и за счет гидрофобных взаимодействий.

Увеличение флокулирующей эффективности поликатионита с ростом его молекулярной массы при быстром взаимодействии с компонентами бумажной массы указывает на малую роль подвижности молекул полимера в данном кратковременном процессе и, наоборот, на положительную роль увеличенного размера молекул. При прочих равных условиях это способствует отодвиганию границы адсорбции полимерных молекул ближе к периферической части флоков и сопровождается снижением расхода поликатионита [36]. С увеличением молекулярной массы полиэтиленимина от 8100 до 130 000 у. е. оптимальный расход полимера сокращается почти в 2 раза.

В реальных условиях полиэлектролит целесообразно вводить в проклеенную бумажную массу при тщательном ее перемешивании [39–50]. Большие начальные флоки разрушаются в потоке до более мелких флоков и свободных волокон. Вторичные флоки и мелкие волокна, быстро адсорбируя добавленные поликатиониты, при «успокоении» массы, например, в напорном ящике выполняют роль «собирателей» еще более мелких компонентов бумажной массы, образуя микрофлоки. Последние, благодаря хаотичности флокуляции, могут иметь на своей «поверхности» некоторое количество некомпенсированных положительных центров. Это приводит к дальнейшей флокуляции с образованием малопрочных макрофлокул. При выходе на сеточный стол бумагоделательной (картоноделательной) машины макрофлоки претерпевают различную степень разрушения в зависимости от гидродинамических условий формования бумажного (картонного) полотна в зоне напуска массы, что в значительной степени определяет возмож-

ную эффективность флокулянта как интенсификатора обезвоживания в определенных условиях.

Авторами работы [51] установлено, что при традиционной проклейке волокнистых суспензий в кислой среде и ее наполнении в режиме гомотоагуляции, когда образуются разновеликие и разнотенциальные агломераты проклеивающих и наполняющих комплексов, не способных равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон, молекулы поликатионитов адсорбируются волокнами раньше, чем укрупненные агломераты проклеивающих комплексов и наполнителей. Это приводит к снижению удержания таких проклеивающих комплексов и агломератов наполнителей в структуре бумажного (картонного) полотна при его формировании и интенсивном обезвоживании в сеточной части бумагоделательной (картоноделательной) машины.

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с использованием новой отечественной клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н с последующим наполнением бумажной массы и введением в нее поликатионита флокулирующая эффективность последнего возрастает [37]. Этому способствует смещение процессов проклейки и наполнения из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц, при котором мелкодисперсные положительно заряженные проклеивающие комплексы (пептизированные частицы) равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности волокон.

Интенсификация флокуляционного процесса связана с тем, что сначала на поверхности волокна адсорбируются и фиксируются мелкодисперсные положительно заряженные проклеивающие комплексы и частицы наполнителя, после чего молекулы введенного поликатионита принимают активное участие в процессах флокуляции (проявляются преимущественно по отношению к мелким волокнам (мельштоффу)) как по механизму мостикобразования, так и по нейтрализационному механизму.

Следовательно, повышение эффективности флокуляционных процессов в технологии бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах достигается введением поликатионитов в проклеенную и наполненную бумажную массу. Увеличение степени полимеризации поликатионитов до определенных значений и

введение в их структуру функциональных групп, повышающих плотность положительного заряда и регулирующих соотношение между гидрофобными и гидрофильными центрами в их молекулах, – все это увеличивает флокулирующее действие поликатионитов на бумажные массы.

6.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ФЛОКУЛЯЦИИ В БУМАЖНЫХ И КАРТОННЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Использование различных флокулянтов при производстве массовых и специальных видов бумаги и картона позволяет решить экологические проблемы (снижение загрязненности оборотных и сточных вод за счет повышения удержания компонентов бумажной массы в структуре бумажного полотна на стадии обезвоживания), а также увеличить производительность бумаго- и картоноделательных машин за счет интенсификации процесса обезвоживания бумажной массы. Оптимальная технология введения флокулянта (полиэлектролита) в основной технологический поток способствует также повышению прочности бумаги и картона.

Существующие технологические схемы введения флокулянтов в основной технологический поток предусматривают дозирование их растворов в машинный бассейн или во всасывающий патрубок смесительного насоса. Их расход находится в пределах 1,6–3,5 кг/т в зависимости от вида вырабатываемой бумажной и картонной продукции и требований, предъявляемых к ее показателям качества.

Флокулирующая активность полиэлектролитов усиливается при замене процесса гомокоагуляции на гетероадагуляцию пептизированных частиц.

Применение высокомолекулярных неионогенных полиэлектролитов проявляет наибольшую эффективность при производстве книжно-журнальной продукции [52]. При этом волокнистая суспензия содержит 9% сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины, 15% сульфатной блененной целлюлозы из хвойных пород, 76% термомеханической массы и 40% каолина. Проклейка

бумажной массы осуществляется канифольными эмульсиями в кислой среде (рН 4,8–5,4). Максимальная эффективность используемого флокулянта достигается при «дробном» введении его в основной технологический поток.

Применение таких водорастворимых поликатионитов, как «Кюмене-435» и Urecoll A-Pulver, в количестве 2,3–2,5 кг/т приводит к повышению прочности бумажного листа во влажном состоянии от 6 до 10 Н [53]. При этом влагопрочность плоских слоев гофрированного картона сопоставима с влагопрочностью, достигаемой при использовании меламиноформальдегидной (МЛФС) или мочевиноформальдегидной (МФС) смолы.

Установлено [54], что МЛФС и МФС имеют активные азотсодержащие метилольные группы, благодаря которым образуются прочные связи с гидроксильными группами целлюлозы, при этом время взаимодействия не превышает 60 с при температуре до 100°C.

Авторы работы [55] предлагают производить влагопрочную бумагу, волокнистая масса которой имеет высокую степень помола и проклеена высокосмоляным клеем в нейтральной среде. Для придания ей требуемой влагопрочности применяется МЛФС или МФС взамен таких хлоргидриновых смол, как эпихлоргидрин, дихлоргидрин, полиаминохлоргидрин. Для повышения удержания мельштоффа в структуре бумажного полотна используются сильные анионные гидроколлоиды (например, галактоманнан), которые взаимодействуют с катионными группами полиакриламида. Особенностью применения МЛФС или МФС является необходимость последующего создания значений рН массы в напорном ящике от 4 до 5. Флокулянт вводят в проклеенную волокнистую массу после добавления в нее коагулянта.

Для интенсификации процесса флокуляции разработан способ [56], по которому в бумажную массу, содержащую проклеивающее вещество и наполнитель, вводят сначала полиакриламид, а затем алюмосодержащий коагулянт. Полученная бумажная масса используется при производстве бумаги для изготовления обоев, для которой впитываемость при одностороннем смачивании находится в пределах 14–16 г/м² и для которой характерна повышенная прочность в сухом и во влажном состояниях. При этом обеспечивается высокая (около 92%) степень удержания мелкого волокна (мельштоффа) и наполнителя (каолина).

Волокнистая масса содержит 50% древесной массы и 50% белевой бисульфитной целлюлозы. После введения в нее 25 кг/т проклеивающего материала, 135 кг/т наполнителя и 200 г/т полиакриламида нагревают бумажную массу до температуры 30–50°C, после чего в нее дозируют раствор сульфата алюминия в количестве 35 кг/т.

Применение 2,0–2,2% полиаминового коагулянта, обработанного полиакриламидом [57], или 0,9–1,1% водорастворимого полимеризата амида [58] в присутствии 2,5% сульфата алюминия позволяет интенсифицировать процесс флокуляции в бумажной массе, содержащей более 40% коротковолокнистой фракции и проклеенной высокосмоляным клеем (расход 1,5% от массы абсолютно сухого волокна). Степень удержания мелковолокнутой фракции и проклеивающих комплексов возрастает на 5–7 и 3–4 отн. % соответственно. Полиаминовый коагулянт, обработанный полиакриламидом, повышает эффективность флокуляционного процесса, а полимеризат амида интенсифицирует процесс электролитной коагуляции.

Авторы работы [59] предлагают использовать азотсодержащее соединение, представляющее собой продукт взаимодействия двух соединений (А + Б). В качестве соединения А применяют водорастворимый моно- или полиамин общей формулы $R'R''-CH-(CH_2)_2-NHR'''$, где $R', R'' = -H$, гидроксил или алкильный остаток $-C_4$, $R''' = -H$, метил- или этилрадикалы. В качестве соединения Б используют эпигалогенгидрид, который сначала обрабатывают щелочью, а затем безгалогенной кислотой до $pH < 6$. Полученный продукт представляет собой водный раствор полиамидамина и метилбис(3-аминопропила) (А) и эпихлоргидрина (Б) и имеет pH 3 за счет последовательной обработки его сначала серной кислотой, а затем водным раствором едкого натра до pH 11 и после этого подкислением его снова серной кислотой до pH 3. Расход полиэлектролита составляет 2% от массы абсолютно сухого волокна, что позволяет повысить разрушающее усилие во влажном состоянии до 11–13 Н.

При применении в качестве коагулянта 0,2–1,0% продукта конденсации эпихлоргидрина и аммиака [60] интенсифицируется процесс флокуляции в 1,3–1,5 раза, а также увеличивается в 1,7–2,2 раза прочность бумаги во влажном состоянии и снижается в 1,2–3,4 раза впитываемость при одностороннем смачивании. При

этом бумажная масса проклеивается высокосмоляным клеем при его расходе 2–4% от абсолютно сухого волокна при значении рН в напорном ящике 6,8.

Использование водорастворимых катионных термореактивных смол в количестве 0,2–3,0% от массы абсолютно сухого волокна способствует повышению прочности бумажного листа во влажном состоянии от 5 до 18 Н [61]. Эти смолы получают путем реакции метилбисаминопропиламина (А) со сложным эфиром щавелевой кислоты (В) и сложным диэфиром насыщенной алифатической дикарбоновой кислоты, содержащей высшие спирты фракции C_4 – C_8 (С). Полученную полиаминполиакриловую смолу, содержащую четвертичные аминогруппы, при мольном соотношении $(A + B) : C = (0,3 + 0,6) : 1,2$ обрабатывают эпигалогидрином в количестве 1,5–4,0 моль/моль четвертичной аминогруппы.

Наибольшее распространение нашли полиэтиленимин, полиакриламид и галактоманнан [62–64], а также различные модификации катионированного крахмала [52, 65–67]. В качестве коагулянтов применяют сульфат алюминия [62–64], полиалюминийхлорид [65] или полидиаллилдиметиламмонийхлорид [66, 67].

Для увеличения влагопрочности бумаги от 10 до 15% используют мочевино- или меламиноформальдегидные смолы (при проклейке в кислой среде) [65, 67] и хлоргидриновые смолы (при проклейке в нейтральной и слабощелочной средах) [66].

Для повышения степени удержания наполнителя до 65–70% при производстве бумаги нейтральным способом авторы работы [68] предлагают добавлять в проклеенную бумажную массу 0,02% флокулянта (акрилоэпоксипропилтриметиламмониевого и акриламидного сополимера). В волокнистую суспензию сначала последовательно вводят 1,8% высокосмоляного клея, 30% карбоната кальция, 2% сульфата алюминия и 0,05% полиоксихлорида алюминия, после чего в бумажную массу дозируют флокулянт.

Применение в качестве коагулянта смеси, состоящей из полихлорида алюминия и сульфата алюминия, при производстве клееных видов бумаги и картона (проклейка клеевыми композициями на канифольной основе в нейтральной среде) при расходе карбоната кальция 25–30% от абсолютно сухого волокна способствует интенсификации процесса флокуляции [69]. Аналогичные практические

эффекты достигаются при совместном использовании сульфата алюминия и анионоактивной аминокформальдегидной смолы, модифицированной сульфатом натрия [70], а также введением катионированного крахмала или последовательной обработкой бумажной массы катионированным крахмалом и анионным полиакриламидом [71].

Дополнительное введение в бумажные массы полиэлектролита интенсифицирует процесс флокуляции [69], способствует улучшению гидрофобности [70] и прочности [69, 71] бумаги и картона, а также благоприятно отражается на увеличении степени удержания в структуре бумажного (картонного) полотна наполнителей (карбоната кальция [71] и каолина [72]).

При производстве термочувствительной бумаги для самозаписывающих приборов авторы работы [72] предлагают повысить степень удержания наполнителя до 74–82% (при его расходе 300 кг/т) и одновременно увеличить ее влагопрочность до 16% путем дополнительной обработки каолина или талька поливиниловым спиртом, диполимеризованным хитозаном или водорастворимыми альдегидами. Для повышения эффективности действия поливинилового спирта осуществляют его модификацию с целью введения в структуру карбоксильных, сульфоновых, фосфатных групп и до 40% аминогрупп.

Применение полиакриламида на бумажных и картонных предприятиях, как отмечают авторы работы [73], приводит к увеличению удержания наполнителя и мелштоффа в структуре бумажного полотна на 20–25 отн. % и в 1,5–2,0 раза соответственно.

Повышению флокулирующей способности полиакриламида способствует увеличение линейности этого регулярного сополимера за счет повышения содержания в его макромолекуле карбоксильных групп до $\frac{1}{3}$ от общего количества групп и степени его полимеризации; молекулярная масса модифицированного полиакриламида изменяется от 1080 до 2380 тыс. у. е. [39].

Эффективность флокулирующего действия полиакриламида увеличивается при проклейке бумажной массы в кислой среде (рН 5,0–5,5). Опыт работы предприятий свидетельствует о целесообразности введения полиакриламида в проклеенную волокнистую массу. Предпочтительный его расход варьирует в пределах 150–300 г абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги [73].

Интенсификацию флокуляционных процессов при использовании в системе полиакриламида осуществляют несколькими способами:

1) предварительным проведением процесса электролитной коагуляции с дополнительным введением в бумажную массу катионированного крахмала [74];

2) внесением в бумажную массу сначала полиакриламида, а затем алюмосодержащего коагулянта [75];

3) предварительной обработкой наполнителя (например, карбоната кальция, сернокислого бария, каолина, талька и двуокиси титана) катионированным крахмалом с последующим введением в проклеенную бумажную массу полиакриламида [76];

4) дозированием при производстве бумаги и картона в нейтральной или слабощелочной среде в проклеенную бумажную массу сначала катионированного крахмала, а затем полиакриламида [77];

5) дополнительной модификацией полиакриламида эпихлоргидрином [78].

Полиэтиленимин проявляет свою флокулирующую активность при проклейке бумажных масс в кислой и нейтральной средах [79]. Присутствие его в бумажной массе в количестве 0,1–0,5% от массы абсолютно сухого волокна сопровождается повышением механической прочности бумаги и картона на 10–30% [80] при одновременном снижении ее электрокинетических свойств [81–83].

Протекание процесса флокуляции базируется на электростатическом взаимодействии макромолекул полиэтиленимина с целлюлозными волокнами, проклеивающими комплексами и частицами наполнителя [84], что сопровождается снижением содержания взвешенных веществ в регистровой воде от 120 до 20 мг/л. Обычно полиэтиленимин дозируют в проклеенную бумажную массу после ее проклейки и наполнения [85].

Повышению флокулирующей активности полиэтиленимина способствует увеличение его молекулярной массы [78]. Последующее введение в бумажную массу полиакриламида [86, 87], амифлока [88], акриловой кислоты и акрилонитрила [89] повышает разрушающее усилие бумаги во влажном состоянии от 9 до 12–15 Н, увеличивает удержание проклеивающих комплексов и частиц наполнителя в структуре бумажного полотна на 10–25 отн. %

и снижает содержание взвешенных веществ в регистрирующей воде на 30–40 отн. %.

Применение бинарных систем, состоящих из смеси полиэтиленимина и неионогенного полиэлектролита (а) или смеси полиэлектролитов с противоположными зарядами ионов (б), усиливает флокулирующую активность полиэлектролитов и способствует проявлению синергетического эффекта [90].

Эффективность действия обоих полимеров в системе (а) основана на том, что молекулы длинноцепного полимера (например, полиэтиленоксида) проявляют флокулирующую активность по механизму мостикообразования, связывая между собой отдельные волокна целлюлозы, проклеивающих комплексов и частиц наполнителя. При этом молекулы полиэтиленоксида «окружены» вторичным слоем заряженных ионоактивных молекул поликатионита (в частности, полиэтиленимина или катионного меламинаформальдегида), вводимого совместно с полиэтиленоксидом. Молекулы таких бинарных систем располагаются на поверхности волокон и частиц микрогетерогенной системы и усиливают их флокуляцию. Усилению флокуляции способствует предварительное введение полиэтиленоксида перед дозированием в волокнистую суспензию поликатионита (в частности, полиэтиленимина).

Для системы (б) введение полианионита целесообразно осуществлять через 10–20 с после поликатионита. Степень перемешивания бумажной массы и степень агломерации частиц на первой стадии оказывают доминирующее влияние на прочность и качество бумажного листа. После введения поликатионита его молекулы быстро адсорбируются частицами наполнителя и происходит их агломерация и осаждение на поверхности волокон. Возрастающему прочностному связыванию агломератов с поверхностью волокон способствуют снижение размера агломератов перед введением полианионита и повышение их кроющей способности. Увеличение времени между введением поликатионита и полианионита до 20 с приводит к нарушению абсорбционного слоя, образованного поликатионитом, и сопровождается отрывом частиц дисперсной фазы от поверхности волокон. Поэтому степень удержания таких частиц снижается на 30%.

Сильно разветвленный поликатионит дает большую степень удержания, чем линейный в смеси с полианионитом. Установлено [90],

что разветвленный полиэтиленимин с молекулярной массой около 10^5 у. е. при адсорбции на поверхности частиц образует плотную упаковку, в результате чего лишь незначительное количество сегментов молекул полианионита с низкой плотностью заряда связывается с поверхностью частиц, а остальные сегменты остаются свободными и играют роль дополнительных связей за счет образования мостиков между частицами.

При производстве бумаги и картона в нейтральной среде с использованием клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н для решения практических проблем целесообразно применять такие известные поликатиониты, как полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола («Водамин-115»), ВПК-402, полиакриламид и его модификации (в частности, «Праестол») или полиэтиленимин, а также анионные полиэлектролиты (например, водорастворимый полимер ВРП) [37].

В случае проклейки бумаги и картона в нейтральной среде с использованием клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н высокая флокулирующая активность полиэлектролитов проявляется без дополнительного применения известных «интенсификаторов».

Полиэлектролит можно вводить в основной технологический поток тремя способами:

- в напорный ящик бумаго- или картоноделательной машины, т. е. в проклеенную бумажную массу;
- в машинный бассейн, т. е. после канифольной эмульсии, но перед раствором сульфата алюминия;
- в бассейн размолотой массы, т. е. до введения в волокнистую суспензию канифольной эмульсии и, следовательно, раствора сульфата алюминия.

«Праестол» целесообразно дозировать в напорный ящик бумаго- и картоноделательной машины (в частности, в проклеенную бумажную массу), а «Водамин-115» и ВПК-402 – в машинный бассейн (до осуществления процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н, т. е. перед добавлением раствора сульфата алюминия).

Эффективность полианионитов проявляется в том случае, если их вводить в размолотую волокнистую массу до внесения в нее канифольной эмульсии ТМВС-2Н и раствора сульфата алюминия.

Оптимальная стратегия применения полиэлектролитов обеспечивает не только снижение загрязненности оборотных и сточных вод, но и способствует повышению степени удержания проклеивающих комплексов и частиц наполнителя в структуре бумажного полотна и улучшению гидрофобности бумаги и картона. Следствием этого является возможность дополнительного сокращения на 20–30% удельных расходных норм клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н и коагулянта, что приводит к уменьшению себестоимости бумажной и картонной продукции.

Присутствие в системе полиэлектролитов сопровождается увеличением межволоконных сил связи и, следовательно, повышением влагопрочности бумажного листа за счет увеличения разрушающего усилия во влажном состоянии от 7–8 до 10–12 Н.

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с использованием клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н наблюдаемое снижение традиционного расхода поликатионитов в 1,5–2,0 раза можно объяснить, во-первых, образованием мозаичной структуры зарядов на «поверхности» флокул при адсорбции молекул полиэлектролита и, во-вторых, увеличением вероятности электростатической флокуляции с возрастанием роли фактора проклейки.

Таким образом, отличительной особенностью процесса проклейки бумаги и картона в нейтральной среде с применением клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н в присутствии полиэлектролитов по сравнению с известными проклеивающими материалами на канифольной основе является участие его в процессе пептизации и интенсификация процесса флокуляции. Предпочтительный расход поликатионита по сухим веществам составляет 0,1–0,3% от абсолютно сухого волокна. Интенсификация процесса флокуляции в присутствии полиэлектролитов обусловлена возрастанием электростатического фактора, усиливающего проявление механизма мостикообразования и нейтрализационного механизма. Смещение процессов проклейки и наполнения бумажных масс из традиционного режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц позволяет не только интенсифицировать процесс флокуляции, но и сократить расход полиэлектролита в 1,5–2,0 раза по сравнению с известными среднестатистическими расходами.

Лабораторная работа № 5

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛОКУЛЯНТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОДСЕТОЧНОЙ ВОДЕ

Цель работы: исследовать влияние флокулянтов на обезвоживание волокнистой массы; изготовить образцы бумаги (картона) из целлюлозных и макулатурных масс с добавлением в композицию флокулирующих веществ; освоить методику определения содержания взвешенных веществ в подсеточной воде.

Сырье, химикаты и оборудование: целлюлоза, макулатура, флокулянт (указанный преподавателем), аналитические весы, технические весы, лабораторный дезинтегратор марки БМ-3, лабораторный ролл, мерный цилиндр (500 см^3), прибор СР-2, листоотливной аппарат, толщиномер ТНБ, динамометр МБ-30-2М, аппараты И-1-2, Р-1, прибор Кобба.

Выполнение работы. В качестве волокнистого материала используют целлюлозу и макулатуру. При этом все расчеты ведут на массу абсолютно сухого волокна. Преподаватель указывает состав волокнистой композиции, степень помола волокнистых материалов, вид и расход флокулянта. Варианты по композиционному составу волокнистой массы представлены в таблице.

Для оценки влияния флокулянтов на обезвоживание волокнистой массы берут 2 г абсолютно сухой целлюлозы (макулатуры). При влагосодержании, например, 9,965% масса влажной целлюлозы равна $2 \cdot 100 / 90,035 = 2,22 \text{ г}$.

Объем всей суспензии должен составлять 1000 см^3 . Следовательно, количество добавляемой воды определяют как: $1000 - 2,22 = 997,78 \text{ г}$.

Для приготовления волокнистой суспензии целлюлозу и макулатуру необходимо распустить. Для этого целлюлозу заливают водой и оставляют стоять на протяжении 30 мин. После чего производят роспуск на дезинтеграторе марки БМ-3 в течение 35 мин до получения однородной суспензии.

Волокнистую суспензию переносят в мерный цилиндр. Поскольку при роспуске теряется некоторое количество воды, то вновь доливают воду до метки.

**Варианты составов целлюлозных и макулатурных масс,
содержащих флокулянты**

Номер варианта	Масса 1 м ² , г	Вид волокнистого полуфабриката (степень помола), %		Флокулянт, г/т
		целлюлоза	макулатура	
Вариант 1	60	70 (30°ШР)	30 (30°ШР)	20
Вариант 2	65	30 (40°ШР)	70 (40°ШР)	40
Вариант 3	70	100 (30°ШР)	–	60
Вариант 4	80	–	100 (30°ШР)	80
Вариант 5	90	50 (30°ШР)	50 (30°ШР)	100
Вариант 6	100	50 (50°ШР)	50 (50°ШР)	100

Сначала проводят холостую пробу без флокулянта, тщательно перемешивают суспензию и заливают в аппарат СР-2 при закрытом клапане. Затем быстро поднимают клапан и наблюдают водоотдачу. При холостой пробе основной объем воды выходит через боковое отверстие. В сумме количество воды, выходящее через боковое и центральное отверстия, не составляет 1000 см³, значит, часть воды осталась в массе, т. е. удержалась.

После проведения холостой пробы собирают целлюлозную массу с сетки и помещают в мерный цилиндр. Затем добавляют флокулянт по заданию, например, из расчета 20 г сухого вещества на 1 т бумаги, что в пересчете на 0,2%-ный раствор флокулянта составляет 10 см³. Доводят до 1000 см³ собранной при холостой пробе водой. После перемешивания суспензии заливают ее в аппарат и поднимают клапан. Наблюдается замедление процесса обезвоживания, о чем свидетельствует меньшее количество воды, уходящей через боковое отверстие, и большее количество воды – через центральное. Аналогично проводят 5 замеров и конечный результат определяют как среднее арифметическое.

После анализа влияния флокулянтов на обезвоживание волокнистой массы изготавливают образцы бумаги (картона) по заданию (таблица), согласно стандартной методике.

Определение физико-механических, гидрофобных и печатных свойств бумаги (картона) осуществляют в соответствии со стандартными методиками, изложенными в подразделе 1.6.

Определение содержания взвешенных веществ в подсеточной воде проводят гравиметрическим методом.

Гравиметрический метод определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы.

Определение общего содержания примесей (суммы растворенных и взвешенных веществ) осуществляют выпариванием известного объема нефильтованной анализируемой подсеточной воды на водяной бане, высушиванием остатка при 105°C до постоянной массы и его взвешиванием.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Требования, предъявляемые к флокулянтам.
2. Классификация флокулянтов в зависимости от способа получения.
3. Состав, свойства и особенности изготовления синтетических полиэлектролитов.
4. Состав, свойства и особенности получения неионогенных полиэлектролитов.
5. Состав, свойства и особенности изготовления анионных полиэлектролитов (полианионитов).
6. Состав, свойства и особенности получения катионных полиэлектролитов (поликатионитов).
7. Состав, свойства и особенности изготовления полиамфолитов.
8. Состав, свойства и особенности получения природных флокулянтов.
9. Теоретические основы флокуляционных процессов в производстве бумаги и картона.
10. Особенности технологических режимов управления процессом флокуляции в бумажных и картонных производствах.
11. Способы интенсификации флокуляционных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.
2. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
3. Николаев, А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – М.: Химия, 1979. – 146 с.
4. Meltzer, Y. L. Water-soluble Resins and Polimers / Y. L. Meltzer. – N. Y.: Park Ridge, 1976. – 372 p.
5. Баран, А. А. Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
6. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
7. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, Л. Н. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 374 с.
8. Sandler, S. Polymer Synthesis / S. Sandler, W. Karo. – N. Y.: Academic Press, 1980. – 128 p.
9. Ахмедов, К. С. Водорастворимые полиэлектролиты для бурения / К. С. Ахмедов, И. К. Сатаев. – Ташкент: Фан, 1982. – 166 с.
10. Берлин, А. А. Математическое моделирование флокуляции суспензий полиэлектролитами / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко, И. М. Соломенцева // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 592–597.
11. Papp, Z. Finomanyory es töltőanyag koflokkulanojauj lehetosey a toltött papirokok gyartasaban / Z. Papp, K. Renner // Papierpar. – 1989. – Tom 33, № 6. – S. 203–208.
12. Черная, Н. В. Ресурсосберегающая технология гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: тез. докл. IV науч.-техн. конф., Гродно, 11–13 окт. 2000 г. / Грод. гос. ун-т. – Гродно, 2000. – С. 64.
13. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов: монография / В. П. Барабанов [и др.]. – Казань: КНИТУ, 2014. – 252 с.

14. Yocum, R. H. Functional Monomers / R. H. Yocum, E. B. Nyquist. – N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1974. – 167 p.
15. Кабанов, В. Н. Полимеризация ионизирующихся мономеров / В. Н. Кабанов, Д. Н. Топчиев. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
16. Корунов, М. А. Эфиры ненасыщенных кислот, содержащие аминокгруппы в алкоксильном радикале / М. А. Корунов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 80 с.
17. Carпов, А. Macromolecular science / A. Carпов, C. Luca, S. Drugan // Chemistry. – 1985. – Vol. A22, № 5/7. – P. 907–929.
18. Kallmes, O. Monitoring flocculation on the paper machine / O. Kallmes, P. Kallmes, B. Bishop // TAPPI. – 1994. – Vol. 77, № 7. – P. 194–198.
19. Лапин, В. В. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, Ю. А. Эльтенков // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1974. – № 3. – С. 124–126.
20. Водные растворы полимидаминэпихлоргидриновых смол: пат. 3822490 ФРГ / Ю. А. Юденков, И. И. Иванов. – Оpubл. 04.01.1990.
21. Катионная термореактивная смола для повышения влапопрочности бумаги: пат. 3869342 США / Munjat Franciss, Kim Samuelho. – Оpubл. 04.03.1975.
22. Гембицкий, П. А. Полиэтиленимин / П. А. Гембицкий, Д. С. Жук. – М.: Наука, 1971. – 204 с.
23. Horn, H. Polymeric Amines and Ammonium Salts / H. Horn; ed. J. Goethals. – N. Y.: Pergamon Press, 1980. – 412 p.
24. Бектурова, Б. А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Б. А. Бектурова, З. Х. Бакурова. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 248 с.
25. Linolstrom, T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adolition / T. Linolstrom, T. Flonen // Nord. Pulp and Paper Res. J. – 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 142–151.
26. Волович, В. И. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия функциональных групп модифицированных целлюлозных волокон на физико-механические свойства бумаги / В. И. Волович, М. В. Фролов, Ю. Л. Топоров // Исследования в области физической химии бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1981. – Вып. 16. – С. 68–86.

27. Merle, Y. Polymeric Amines and Ammonium Salts / Y. Merle, E. Selegny. – N. Y.: Pergamon Press, 1980. – 125 p.
28. Richter, L. Aluminiumsulfat-ein universeller Hilfstoff der Papierherstellung im Lichte der modernen Chemie / L. Richter // Zellst. und Pap. – 1980. – Tom 29, № 3. – S. 103–108.
29. Hiemstra, P. Wahl der richtigen Leimungsmethode / P. Hiemstra, U. Ruegger // Wochenblatt für Pap. – 1975. – Tom 103, № 7. – S. 263–268.
30. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
31. Hernádi, S. Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der kolloidalen Komplexeleimungsmittel / S. Hernádi, J. Deme, M. Sümegi // Zellst. und Pap. – 1979. – Tom 28, № 5. – S. 225–228.
32. Kaltenbach, J. Leimungsprobleme nach neueren Erkenntnissen / J. Kaltenbach // Papiertechn. Bibl. – 1960. – Band 2. – S. 16–22.
33. Ormerod, D. Using alum to eliminate wet-end problems / D. Ormerod // Pap. Trade J. – 1983. – Vol. 167, № 6. – P. 23–27.
34. Herchler, E. Die Anwendung von Natriumaluminat bei der Papierherstellung / E. Herchler // Wochenbl. Papierfabr. – 1975. – Tom 103, № 19. – S. 731–732.
35. Marton, J. Surface chemical role of fines-alum interactions / J. Marton // TAPPI. – 1980. – Vol. 77, № 7. – P. 101–110.
36. Лапин, В. В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1976. – Вып. 12. – С. 55–63.
37. Черная, Н. В. Перспективы производства гидрофобных видов бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2000. – С. 327–329.
38. Лапин, В. В. Некоторые особенности применения полиэтилена в бумажной промышленности / В. В. Лапин, В. В. Тесленко, Е. Ф. Штрейс // Новое в технологии бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1973. – Вып. 8. – С. 149–152.

39. Рыльская, П. А. Влияние полиакриламида на качественные показатели бумаги и картона / П. А. Рыльская // Бумага и целлюлоза / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Центр. науч.-исслед. ин-т информ. и техн.-экон. исслед. по лесной, целлюлоз.-бум., деревообраб. пром-сти и лесному хоз-ву. – М., 1965. – С. 14–19.
40. Беркута, А. В. Технический полиакриламид и его свойства / А. В. Беркута // Бумага и целлюлоза / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Центр. науч.-исслед. ин-т информ. и техн.-экон. исслед. по лесной, целлюлоз.-бум., деревообраб. пром-сти и лесному хоз-ву. – М., 1965. – С. 3–9.
41. Масленкова, Г. Л. Исследование структурообразующих свойств полимеров методом инфракрасной спектроскопии / Г. Л. Масленкова // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23, № 5. – С. 615–620.
42. Лапин, В. В. Полиэтиленимин в производстве бумаги / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, В. В. Тесленко // Бумажная промышленность. – 1972. – № 5. – С. 12–13.
43. Лапин, В. В. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, Ю. А. Эльтенков // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1974. – № 3. – С. 124–126.
44. Poschman, F. Polyethylenimine and its using in paper industry / F. Poschman // Pulp and Paper Magazine of Canada. – 1968. – Vol. 69, № 8. – P. 58–64.
45. Wielfinger, H. Output increase and cost reduction by polyethylenimine derivatives / H. Wielfinger, W. Auchorn // Wochenblatt für Papeirfabrikation. – 1968. – Vol. 96, № 7. – P. 201–207.
46. Auchorn, W. Produktions steigerung und Kostensenkung durch Verwendung chemischen Produkte beider Papier und Karton Fabrikation / W. Auchorn // Allgemeine Papier-Rundschau. – 1971. – № 35. – S. 1448–1460.
47. Kenada, D. Studies of adsorption of cationic polyelectrolytes on pulp using streaming current detection / D. Kenada, N. Kindler, F. Meyer // TAPPI. – 1967. – Vol. 50. – P. 7–27.
48. Mueller, P. Tafeln der mathematischen Statistik / P. Mueller, P. Neumann, R. Strom. – Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1979. – 124 s.
49. Laube, K. Polyalkylenimine als Paperhilsmittel / K. Laube // Das Papie. – 1968. – № 3. – S. 124–130.

50. Hinsky, V. Dalsyz kusenosti pouzivanim odvodnovacich, flokulachich a retencnich prostvedku / V. Hinsky // Papir a Celulosa. – 1969. – № 10. – S. 265–270.
51. Jen, Y. Inferactions of polymeric paper additives with rosin sise / Y. Jen, C. Clinton // South. Pulp and Paper Manufacturer. – 1965. – Vol. 28, № 2. – P. 50–58.
52. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов / В. В. Тесленко [и др.] // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.
53. Владопрочная бумага для гладких слоев гофрированного картона / Я. Иванова [и др.] // Новости целлюлозно-картонной промышленности. – 1988. – Т. 18, № 3. – С. 18–21.
54. Kamutzki, W. Naßfestmitvel hente-morgen / W. Kamutzki, K. Pelzer // Wochenbl. Papierfabr. – 1989. – Tom 117, № 11. – S. 499–500.
55. Weigl, Z. Möglichkeiten zur Verbesserung our Trocken Naßfestigkeit im neutralen pH-wert-Bereich / Z. Weigl, M. Corous-Tolle // Wochenbl. Papierfabr. – 1988. – Tom 118, № 16. – S. 649–650.
56. Способ приготовления бумажной массы: а. с. 1404564 СССР / В. П. Ступак, Ю. А. Крылатов, Б. К. Мадеев, Н. И. Быстро. – Опубл. 23.06.1988.
57. System and method for treating hulp water: pat. 4738750 US / Ackel Charees S. (Stone Container Corp.). – Publ. date 19.04.1998.
58. Verfahren Zur fursbellung von Paper Pappe und Karton: pat. 3620065 DE / Linhart Friedrich, Degen Hans-Ziirgen, Auhorn Werner, Knoerner Michael, Nartmann Heinrich, Neicle Wilfruol. – Publ. date 17.12.1987.
59. Stickstoffhaltage, Waserlösliche Verbinolungen: pat 3708344 DE / Bachem Nenning, Muszik Janos, Schröer Woef-Bieter, Süling Carehans; Bayer AG. – Publ. date 29.09.1988.
60. Бумажная масса: а. с. 1444446 СССР / А. В. Осипов, А. Ф. Корф, П. Ф. Валендо, В. А. Вакуленко, И. М. Старкова. – Опубл. 15.12.1988.
61. Paper products containing wet strength resins: pat. 4708772 US / William W. Maslanka. – Publ. date 24.11.1987.
62. Laobo, Z. Jmbunatatirea rezistentei in state umeola a hirtiler / Z. Laobo, R. Mateesen // Celul. Si. Hirt. – 1987. – Tom 36, № 4. – S. 174–176.

63. Пузырев, С. А. Применение катионных флокулянтов в производстве бумаги / С. А. Пузырев, О. В. Воробьев, Е. В. Седова // Новые технические виды бумаги и картона: сб. науч. тр. / Всесоюз. науч.-произв. объединение целлюлозно-бум. промышленности, ВНИИ целлюлозно-бум. промышленности. – Л., 1987. – С. 22–27.

64. Тесленко, В. В. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов в производстве бумаги / В. В. Тесленко, Д. А. Данилова, А. В. Федюкин // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

65. Способ повышения прочности бумаги: пат. 62-45794 Япония / Скотт Розенкранс, Чэнь Лю, Данни Нгуйен. – Оpubл. 27.02.1987.

66. Preparation of filler compositions for paper: pat. 4799964 US / D. Harvey Richard, E. Kum Robert. – Publ. date 24.01.1989.

67. Raven, V. Retentionsmittel, Sixiermittel, Naßfestmittel / V. Raven // Wochenbl. Papierfabr. – 1987. – Tom 115, № 19. – S. 873–875.

68. Способ повышения удержания наполнителя при изготовлении бумаги нейтральным способом: пат. 61-194299 Япония / Кэнъити Хомма; К. к. Керицу юки коге кэнкюсе. – Оpubл. 28.08.1986.

69. Hernanouz, L. Traka en la inolustria oul papel impesion (escritura) / L. Hernanouz, J. Sanchez // Ind. Quim. (esp.). – 1991. – Tom 23, № 262. – S. 181–185.

70. Способ изготовления впитывающей бумаги: а. с. 1370166 СССР / Е. М. Немчинова, В. И. Хвастунова, Т. С. Чупашева, А. В. Алыпова, Н. Н. Киселев, В. А. Лесовой. – Оpubл. 12.09.1988.

71. Емнило, Г. Л. Проклейка бумаги в слабощелочной среде с использованием сульфата алюминия в качестве коагулянта / Г. Л. Емнило, Г. И. Чижов // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1993. – № 5. – С. 158–163.

72. Waber resistant composition and heat-sensibilized recording sheet containing the same: pat. 4708947 US / U. Marugama, Z. Ono, U. Kohno, F. Yamanchi, T. Okada. – Publ. date 24.11.1987.

73. Емнило, Г. Л. Опыт применения полиакриламида на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности / Г. Л. Емнило. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1965. – 27 с.

74. Papp, Z. Finomanyogy os töltőanyag koflokkulauojaus lehetősége a töltött papizok gyartasaban / Z. Papp, K. Renner // Papierpar. – 1989. – Tom 33, № 6. – S. 203–208.

75. Способ приготовления бумажной массы: а. с. 1404564 СССР / В. П. Ступак, Ю. А. Крылатов, Б. К. Мадеев, Н. И. Быстров. – Оpubл. 23.06.1988.

76. Preparation of filler compositions for paper: pat. 479996 US / R. Harvey, R. Kum. – Publ. date 24.01.1989.

77. Способ изготовления нейтральной бумаги: пат. 397996 Япония / Kanai Kiyoshi, Sawazumi Kenichireu. – Оpubл. 23.04.1991.

78. Способ проклейки бумажной массы при изготовлении технических видов бумаги и картона: а. с. 1806239 СССР / В. И. Зязев, З. С. Гюкарева, Г. И. Моршова, А. И. Жаркевич, В. В. Усов. – Оpubл. 30.03.1993.

79. Тесленко, В. В. Об использовании полиэтиленimina в бумажном производстве / В. В. Тесленко, В. В. Лапин // Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленimina: сб. науч. работ / АН СССР, Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева. – М., 1974. – С. 62–68.

80. Никольский, Н. Г. Влияние добавок полиэтиленimina на структурно-механические свойства бумажной массы / Н. Г. Никольский, Г. И. Чижов // Бумажная промышленность. – 1975. – № 5. – С. 6–8.

81. О взаимодействии полиэтиленimina с волокнами целлюлозы / В. В. Лапин [и др.] // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. / ЦНИИБ. – М., 1977. – Вып. 14. – С. 81–86.

82. Никольский, Н. Г. Влияние добавок полиэтиленimina на электрокинетические свойства бумажной массы и показатели качества бумаги / Н. Г. Никольский, Г. И. Чижов // Бумажная промышленность. – 1975. – № 2. – С. 5–8.

83. Штрейс, Е. Ф. Взаимодействие бумажной массы с полиэтиленимном / Е. Ф. Штрейс, В. В. Лапин, В. А. Волков // Исследования в области химии полиэтиленimina и его применение в промышленности: сб. науч. тр. / АН СССР, Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева; редкол.: Д. С. Жук (отв. ред.) [и др.]. – М., 1977. – С. 77–78.

84. О взаимодействии полиэтиленimina с волокнами целлюлозы / В. В. Лапин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50, № 9. – С. 2079–2084.

85. Способ проклейки бумаги в массе: а. с. 711219 СССР / Г. И. Чижов, В. М. Бодрова, А. Г. Махонин, В. В. Галичев, Л. С. Ниссе, В. А. Иванова, В. В. Хованский. – Оpubл. 28.01.1980.

86. Flince, B. Mechanism of TiO_2 pigment retention on pulp fiber with polyelectrolytes / B. Flince // Colloids and Surfaces. – 1987. – Vol. 23, № 3. – P. 199–210.

87. Масса для изготовления бумаги: пат. 2739180 ФРГ / Schoepe Else. – Оpubл. 08.03.1979.

88. Валендо, П. Ф. Нейтрально-щелочная проклейка бумаги полиэтиленовыми дисперсиями / П. Ф. Валендо // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1987. – № 5. – С. 84–87.

89. Verfahren zur Herstellung von Papier mit Hoher Trockenfestigkeit: pat 3506832 DE / S. Rfohl, H. Hartmann, G. Frey, R. Knoene. – Publ. date 28.12.1986.

90. Petäjä, I. Fundamental mechanisms of retention with retention agents. Part 2. Dual polymer systems / I. Petäjä // Kemia-Kemi. – 1980. – Vol. 7, № 5. – P. 261–263.



МЕЛОВАНИЕ БУМАГИ И КАРТОНА

7.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В мировом объеме производства бумаги и картона, превышающем в настоящее время 650 млн. т, доля мелованной продукции составляет примерно 30%. Мелованные виды бумаги и картона широко применяют для печати книжно-журнальной и изобразительной продукции, а также рекламных проспектов, каталогов и других разнообразных видов полиграфической продукции. В настоящее время активно развивается направление по расширению области использования мелованной продукции для упаковки пищевых продуктов, непищевых материалов, различных товаров и изделий. Мелование бумаги и картона позволяет коренным образом улучшить их первоначальные эксплуатационные свойства, создать принципиально новые виды продукции и расширить область их применения. Поверхность мелованных видов бумаги и картона из макропористой становится микропористой, что улучшает равномерность и красочность печати, а также увеличивает в десятки раз ее гладкость.

Меловальные пасты отличаются композиционным составом и, следовательно, физико-химическими, реологическими и адгезионными свойствами [1]. Они содержат пигменты, диспергирующие и связующие вещества, реологические и биоцидные добавки, а также антисептики, антивспениватели, регуляторы pH и оптические отбеливатели. Основными компонентами меловальных паст являются пигменты (каолин, сульфат бария, карбонат кальция и др.). Они повышают непрозрачность бумаги, в связи с чем появляется возможность снизить ее массоемкость и, следовательно, сэкономить 15–20% дорогостоящих первичных волокнистых полуфабри-

катов, к числу которых относятся различные виды беленой целлюлозы. Дальнейшее удешевление продукции без ущерба ее качества достигается за счет полной или частичной замены целлюлозы на термомеханическую и химико-термомеханическую массу и подбора наиболее эффективной меловальной пасты.

Следовательно, в технологии получения высококачественных мелованных видов бумаги и картона активно развивается направление, связанное со снижением их массоемкости и экономией волокнистых полуфабрикатов и применяемых химических веществ.

7.2. АССОРТИМЕНТ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

Бумага мелованная для высокохудожественных изданий выпускается трех типов:

- гляnceвая;
- высокогляnceвая;
- матовая.

При этом используют двух- или трехкратное нанесение меловальной пасты на поверхность бумаги-основы и картона-основы. На завершающей стадии получения первых двух типов бумаги применяют суперкаландры, а для отделки матовой мелованной бумаги – специальные каландры. Эти типы бумаги являются чистоцеллюлозными. Они имеют двухстороннее мелование. Мелованные покрытия гляnceвой и матовой бумаги являются двухслойными, а высокогляnceвой – трехслойными. Поэтому они отличаются свойствами (табл. 7.1) и назначением.

Гляnceвые и матовые типы бумаги имеют массоемкость в пределах 80–300 г/м². Для них характерны высокий уровень непрозрачности и белизны. Устойчивостью их к увлажнению обеспечивается стабильная работа печатных машин, оснащенных, как правило, системами увлажнения. Такая бумага предназначена для многокрасочных изданий, альбомов, открыток, книг с иллюстрациями, каталогов, эффектных буклетов и рекламной продукции.

Высокогляnceвые типы бумаги обладают массоемкостью в диапазоне 115–300 г/м². Они отличаются от других типов мелованной

бумаги высоким уровнем воспроизведения многокрасочных иллюстраций, особенно в тех случаях, где требуется точное изображение деталей. Этот вид продукции предназначен для высокохудожественных изданий, альбомов, иллюстрированных книг и престижной многоцветной рекламы.

Таблица 7.1

**Свойства мелованных типов бумаги
для высокохудожественных изданий**

Показатель	Тип бумаги			Метод испытания
	глянцевая	высоко- глянцевая	матовая	
Массоёмкость, г/м ²	80–300	115–300	80–300	ISO 536-1995
Толщина, мкм	70–280	100–280	70–280	ISO 534-2005
Влажность, %	3,5–5,5			ISO 287-1985
Стойкость поверхности к выщипыванию, м/с	2,2–2,5	2,2–2,3	2,2–2,5	ISO 3783-1980
Шероховатость (PPS 10), мкм	0,6–0,8	0,2–0,5	1,2–1,8	ISO 8791-4-1992
Белизна, %	90–100			ISO 2470-1999
Непрозрачность, %	88–98		90–99	ISO 2471-1998
Глянец (HUNTER 75), %	50–70	80–90	20–30	ISO 8254-1-1999

Бумага мелованная книжно-журнальная используется для производства иллюстрированных книг и журналов, проспектов, рекламных листов и каталогов с применением многокрасочной печати. Отличительной особенностью при получении этой продукции является невысокая массовая нагрузка (50–80 г/м²), что обуславливает особенности ее использования.

Основные объемы тонкой мелованной бумаги вырабатывают с применением механической, термомеханической (ТММ) и химико-термомеханической (ХТММ) древесной массы, чем объясняются высокие показатели непрозрачности (92–96%), деформационной устойчивости и перерабатываемости на полиграфических производствах. Бумага с легким (7–10 г/м²) покрытием (LWC) имеет белизну 68–78% (ISO), глянец (HUNTER 75) 40–66% и плотность 1,1–1,2 г/см³.

Печать осуществляется на ролевых офсетных и глубокопечатных машинах с принудительной сушкой.

Бумага мелованная этикеточная относится к чистоцеллюлозным видам продукции. Мелованное покрытие наносят на ли-

цевую сторону бумаги-основы. Эта бумага подразделяется на три вида:

- 1) невлагостойкая с трехслойным мелованием, высокоглянцевая;
- 2) влагостойкая с двухслойным мелованием, глянцевая;
- 3) влагощелочестойкая с двухслойным мелованием.

Невлагостойкая бумага имеет массовую (80 ± 3) г/м², глянец 90%, белизну 86% и непрозрачность 82–87%. Ее используют для печати особенно ответственной этикеточной и упаковочной продукции для предметов элитарного назначения.

Влагостойкая бумага имеет массовую от (70 ± 3) до (80 ± 3) г/м², глянец 70%, белизну 92% и непрозрачность 86%. Она предназначена для офсетной и флексографической печати, а также может подвергаться различным методам последующей обработки – ламинированию, тиснению и лакированию. Превосходная гладкость и хорошие оптические свойства позволяют добиться исключительных результатов печати. Влагостойкую бумагу применяют для изготовления высококачественных традиционных этикеток, этикеток для разовой тары, пэт-бутылок и жестяных банок, а также для производства упаковок для шоколада, печенья, мыла и т. д. Бумага не содержит вредных химических добавок, поэтому она пользуется спросом для упаковки различных пищевых продуктов.

Влагощелочестойкая бумага имеет массовую 70–75 г/м², глянец 40%, белизну 91% и непрозрачность 86%, а также обладает высокой пористостью (не менее 60%) и повышенной устойчивостью к истиранию во влажном состоянии. Ее применяют для этикеток на бутылках и в производстве подарочных упаковок. Отсутствие эффекта слипания этикеток позволяет использовать эту бумагу на высокоскоростных упаковочных линиях. Бумагу можно изготавливать гладкой, с тиснением «лен» либо с цветом «слоновая кость».

Картон мелованный для высокохудожественных изданий относится к полиграфическим видам продукции со следующей классификацией:

– картон марок SBB и FBB с одно- и двухсторонним мелованием соответственно и массовой 240–405 г/м²;

– картон типа «хром-эрзац» с двухсторонним мелованным покрытием массой 170–240 г/м² и разными видами тиснения.

Полиграфические виды картона представляют собой многослойные композиционные материалы с нанесенными на их верхние

(покровные) и нижние (основные) слои мелованными покрытиями. Эффективность печатных процессов зависит от многих факторов, среди которых основными являются свойства картона и нанесенного на его поверхность мелованного покрытия [2–4], а также способ печати [5–7].

Свойства полиграфического картона определяют его как материал для печати. Они обусловлены такими факторами, как композиционный состав по волокну [8, 9] и содержание в волокнистых суспензиях химических веществ (функциональных и процессных) [10–12], а также характер взаимодействия отдельных компонентов [13, 14], присутствующих в проклеенных волокнистых суспензиях, структура [8] и состояние поверхности изготовленного картона [15]. Особенность требований, предъявляемых к печатным видам продукции в целом и к полиграфическому картону в частности, состоит в сочетании способности к восприятию печати и обеспечения весьма разнообразных функциональных свойств изделия – белизна, впитываемость при одностороннем смачивании, гладкость, стойкость поверхности к выщипыванию, а также влагопрочность, жиронепроницаемость, светостойкость, определенная воздухопроницаемость и пр.

Немелованные виды картона отличаются количеством элементарных слоев, число которых может изменяться от трех до пяти, составом по волокну и содержанием химических веществ. Каждый элементарный слой изготавливают из конкретного вида волокнистых полуфабрикатов в зависимости от свойств конечного продукта и области его применения. В волокнистые суспензии покровного и основного слоев вводят проклеивающие вещества. Сформированный из элементарных слоев картон должен обладать комплексом показателей качества, к числу которых относится гидрофобность. Ее характеризуют впитываемостью воды при одностороннем смачивании. Завершающей стадией получения полиграфического картона является нанесение на поверхность покровного и/или основного слоев меловальной пасты, физико-химические и печатные свойства которой существенно зависят от ее рецептуры (компонентного состава) и технологии мелования (с использованием гибкого лезвия, воздушного шабера и других типов меловальных установок) [15]. Мелованное покрытие на поверхности картона значительно улучшает качество печати [1, 15].

Полиграфический картон (далее – картон) относится к много-тоннажным и высококачественным видам мелованной продукции, среди которой повышенным потребительским спросом пользуется трехслойный картон марок SBB и FBB. В Республике Беларусь на их производство ориентировано единственное предприятие – филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои».

Для расширения области применения трехслойных видов картона марок SBB и FBB практикуют изменять их массоемкость от 210 до 375 г/м² (без мелования) и от 240–270 до 405–435 г/м² (с одно- или двухслойным мелованным покрытием). При этом на долю каждого элементарного слоя (покровного (верхнего), среднего и основного (нижнего)) приходится третья часть от общей массоемкости картона.

Характерной особенностью составов элементарных слоев (до мелования), имеющих массоемкость от 70 до 125 г/м², является то, что для их получения используют первичные волокнистые полуфабрикаты, к числу которых относятся беленые виды целлюлозы и химико-термомеханической массы (БХТММ). Для получения картона марок SBB и FBB покровный и основной слои изготавливают из беленой целлюлозы, а для средних слоев применяют разные волокнистые полуфабрикаты: для картона марки SBB используют беленую целлюлозу, а для картона марки FBB – БХТММ. Поэтому картоны марок FBB и SBB существенно отличаются, во-первых, видом применяемого в среднем слое волокнистого сырья, и, во-вторых, технологией мелования. Указанные две особенности позволяют производить на одном оборудовании картоны марок FBB и SBB, отличающиеся потребительскими свойствами и областью использования.

Процесс мелования может быть одно- или двухсторонним. Кратность нанесения меловальной пасты на каждую поверхность картона можно увеличивать от одного до трех. Количество каждого нанесенного однократного мелованного покрытия можно уменьшать от 30 до 5 г/м² или увеличивать от 5 до 30 г/м².

Технология получения картона марок FBB и SBB состоит из двух основных технологических блоков. Первый блок включает технологию изготовления немелованного картона – используют первичные волокнистые полуфабрикаты и проклеивающие вещества. Второй блок обеспечивает получение целевого продукта в

виде мелованного картона после нанесения меловальной пасты на поверхность немелованного картона.

Картон марки SBB применяют в пищевой промышленности для производства упаковочных материалов типа «Тетрапак». Он является трехслойным с односторонним мелованием. Каждый элементарный слой получают из первичного волокнистого сырья – беленой целлюлозы. На поверхности покровного слоя картона находится мелованное покрытие (30 г/м^2), полученное путем последовательного трехкратного нанесения меловальной пасты в количестве 5, 10 и 15 г/м^2 в качестве первого, второго и третьего слоев соответственно.

В настоящее время проблема замены первичного волокнистого сырья (целлюлозы) на вторичное (макулатуру) остается нерешенной. Одной из основных причин является особенность гидрофобизации покровного слоя в нейтральной и слабощелочной средах с использованием эмульсий АКД или АСА [12, 13], предназначенных для целлюлозных масс. Поэтому применение макулатуры исключает возможность эффективного использования этих эмульсий в технологии полиграфического картона. Отсутствие других классов гидрофобизирующих веществ, проявляющих свою функциональность в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной средах (рН 7,3–8,0), диктует необходимость применения серийно выпускаемых дорогостоящих и «специфичных» (из-за необходимости «созревания») эмульсий АКД или АСА.

Картон марки FBB используют в полиграфической, косметической и фармацевтической промышленности. Он является трехслойным с двухсторонним мелованием. Для получения покровного (верхнего) и основного (нижнего) слоев применяют беленую целлюлозу, а для среднего слоя – БХТММ. Используемые виды волокнистого сырья являются первичными. Целлюлозные суспензии покровного и основного слоев проклеиваются эмульсиями АКД или АСА. С одной стороны, в настоящее время проблема их экономии также остается нерешенной. Ее можно решить путем замены первичного сырья на вторичное – макулатуру. С другой стороны, дополнительно необходимо решать другую актуальную проблему, связанную с заменой эмульсий АКД или АСА на другие классы гидрофобизирующих веществ. Одним из перспективных таких классов являются высокосмоляные гидродисперсии модифицированной канифоли благодаря технологичности их применения.

Особенностью технологии гидрофобизации элементарных слоев немелованного картона марок SBV и FBV является ограниченный диапазон pH для проклеенной бумажной массы, который должен находиться в нейтральной (pH 6,5–7,2) или слабощелочной (pH 7,3–8,0) среде. Нецелесообразность использования известных [1] и даже современных [10, 11] канифольных продуктов, отличающихся от эмульсий АКД или АСА физико-химическими свойствами, простотой применения и, что очень важно, пониженной себестоимостью, объясняется нежелательным смещением pH проклеенных бумажных масс (как целлюлозных, так и макулатурных) в кислую область (pH 4,0–5,8). По этой причине в технологии немелованного картона марок SBV и FBV необходимо обращать внимание на pH проклеенной массы, из которой формируются элементарные слои, соприкасающиеся с мелованным покрытием.

Следовательно, ассортимент и свойства мелованных видов бумаги и картона зависят от области их использования. Важное значение играют способы печати.

Способы печати. Для получения полиграфической продукции применяют различные печатные формы [1, 15]. Основные способы печати классифицируют следующим образом:

- 1) высокая (типографская, флексографическая);
- 2) плоская (офсетная, литографская);
- 3) глубокая (глубокая, металлографская, тампонная);
- 4) трафаретная (трафаретная, шелкотрафаретная);
- 5) ротаторная (ризография).

Дополнительно необходимую текстовую информацию можно наносить на бумагу и картон без использования печатных форм по следующим способам [1]:

- электрофотография (ксерография, лазерная технология);
- электрография (электростатика);
- ионография;
- магнитография;
- термография;
- фотография;
- струйная (непрерывная, капельная) печать;
- сублимационная печать.

Качество печати существенно зависит от состава, структуры и физико-механических свойств бумаги-основы и картона-основы и присутствующих на покровных и основных слоях нанесенных

покрытий, сформированных из меловальных паст. Применяемые меловальные пасты отличаются рецептурами, что позволяет изменять их физико-химические, реологические, электрокинетические, структурообразующие и адгезионные свойства в целом и свойства мелованных видов бумаги и картона в частности.

Следовательно, способы печати влияют на выбор мелованных видов бумаги и картона, пригодных к нанесению на их поверхности необходимой полиграфической информации.

7.3. РЕЦЕПТУРЫ И СВОЙСТВА МЕЛОВАЛЬНЫХ ПАСТ

Основной целью мелования является придание поверхности бумаги и картона микропористой структуры [15]. Это означает, что если до нанесения меловальной пасты на поверхность основы размер пор составлял 1–10 мкм, то после нанесения – 0,1–0,6 мкм.

Меловальные пасты отличаются рецептурой, поскольку могут содержать различные виды пигментов, диспергаторов, связующих и вспомогательных веществ. Рецептура меловальных паст зависит от требований, предъявляемых к качеству конкретного вида мелованной бумаги и картона, что обуславливается областью использования готовой продукции. В качестве примера в табл. 7.2 приведена информация по регламентируемому содержанию каждого компонента в меловальной пасте, применяемой, например, в технологии полиграфического картона марок SBB и FBB, а также возможные 10 рецептов меловальных паст.

На такую технологию ориентировано производство мелованного картона марок SBB и FBB в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои».

Для других видов печатной и полиграфической продукции возможна коррекция рецептуры меловальных паст по используемым видам ее индивидуальных компонентов и их количеству.

Существующие требования к рецептурам и свойствам меловальных паст и получаемых из них покрытий основаны на совместимости применяемых компонентов, каждый из которых играет свойственное ему значение – пигментирующее, связующее, диспергирующее, стабилизирующее, антисептическое, структурообразующее, реологическое и т. д.

Таблица 7.2

Рецептуры меловальных паст

Компонент	Содержание компонента, мас. ч., для рецептуры										
	по регламенту	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пигменты	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
В том числе:											
– каолин	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
– карбонат кальция	15,0*	15,0	15,0	–	–	15,0	15,0	15,0	–	–	–
– барий сернокислый	15,0*	–	–	15,0	15,0	–	–	–	15,0	15,0	15,0
Связующие вещества	17,8–47,6	18,8	39,6	18,8	39,6	17,8	28,4	47,6	20,3	26,9	39,6
В том числе:											
– латекс	16,0–32,0	16,0	32,0	16,0	32,0	16,0	24,0	32,0	16,0	24,0	32,0
– окисленный крахмал	1,0–12,0	1,0	3,0	1,0	3,0	1,0	2,0	12,0	3,0	2,0	2,0
– NaКМЦ	0,5–3,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	–	–	1,0	0,5	3,0
– казеиновый клей	1,0–3,0	1,0	3,0	1,0	3,0	–	2,0	3,0	–	–	2,0
– диспергатор	0,3–0,6	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6
Вспомогательные ве- щества	1,405–2,006	1,405	2,006	1,405	2,006	1,405	1,705	1,906	1,505	1,605	2,006
В том числе:											
– антисептик	0,1–0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
– стабилизатор	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
– пеногаситель	0,005–0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006
– оптический отбели- ватель	0,2–0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4
– регулятор pH	0,1–0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4
Суммарное содержа- ние компонентов	119,205–149,506	120,205	141,606	120,205	141,606	119,205	130,105	149,506	121,805	128,505	141,606

* Используют карбонат кальция или барий сернокислый.

Меловальную пасту получают путем смешивания отдельных компонентов, расход которых, как видно из табл. 7.2, для представленных 10 рецептур составляет, мас. ч.: пигменты – 100,0 (в том числе: отбеленный фракционированный каолин – 85,0, природный мел (или барий сернокислый) – 15,0 (15,0)), связующие – 17,8–47,6 (в том числе: синтетический каучуковый латекс (далее – латекс) – 16,0–32,0, крахмал и продукты его модификации (например, окисленный крахмал) – 1,0–12,0, натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) – 0,5–3,0, казеиновый клей – 1,0–3,0), диспергатор (гексаметафосфат натрия) – 0,3–0,6, антисептик – 0,1–0,2, стабилизатор (стеарат кальция) – 1,0, пеногаситель (аэросил) – 0,005–0,006, оптический отбеливатель – 0,2–0,4, регулятор pH – 0,1–0,4 (едкий натр – 0,1–0,4, аммиачная вода – 1,0, карбамид – 0,1–0,5).

Регламентируемыми показателями для меловальных паст являются, как показано в табл. 7.3, вязкость по ВЗ-4, содержание сухих веществ, значение pH и температура.

Таблица 7.3

Свойства меловальных паст

Параметр	Значение параметра
Вязкость по ВЗ-4, с	13–17
Содержание сухих веществ, %	50–54
Значение pH	9,0–10,5
Температура, °С	Не более 25

Таким образом, качество мелованных видов бумаги и картона зависит от области их применения. Например, полиграфический картон марок SBB и FBV должен иметь белизну не менее 85%, гладкость не менее 250 с и стойкость поверхности мелованного покрытия к выщипыванию не менее 2,2 мм.

7.4. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МЕЛОВАЛЬНЫХ ПАСТ И ИХ СВОЙСТВА

Основными компонентами меловальных паст являются пигменты, связующие и диспергирующие вещества. К вспомогательным компонентам относятся смазывающие вещества, а также вещества, влияющие на свойства гидрофильности, при этом выпол-

няющие роль антивспенивателей, отвердителей, оптических отбеливателей, антисептиков, регуляторов pH и текучести.

Ниже представлены данные о компонентах меловальных паст и их основных свойствах.

Пигменты являются наиболее важными компонентами в рецептурах меловальных паст. На их долю приходится 70–90% от массы покровного (мелованного) слоя, нанесенного на поверхность бумаги-основы и картона-основы. Придание мелованному покрытию необходимой гладкости и хороших печатных свойств зависит не только от качества и способов мелования и видов связующего, но и от вида и степени дисперсности применяемого пигмента. В технологии мелования бумаги и картона в качестве пигментов широко используют различные виды каолина, карбоната кальция и бария сернокислого (бланфикса), а также диоксид титана, сатинвайс и др. Форма и размеры пигментных частиц, характеризующие усредненными эффективными диаметрами, оказывают существенное влияние на вязкость меловальной пасты, потребность в связующем, кроющую способность, белизну покрытия, впитываемость полиграфических красок, гладкость и лоск мелованной бумаги (картона).

Каолин является основным пигментом, применяемым в рецептурах меловальных паст. Это связано с его большими природными запасами, относительно невысокой стоимостью и хорошими потребительскими свойствами, позволяющими получать высококачественное покрытие с отличным качеством печати. Термин «каолин» подразумевает белую глину, основным компонентом которой является каолинит с формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристалл каолинита представляет собой пластинку гексагональной формы размером около 2 мкм и с отношением длина : толщина, равном 10 : 1. Количество высокодисперсных частиц, имеющих размеры 2 мкм и меньше, служит критерием качества каолина, используемого в рецептурах меловальных паст. В зависимости от содержания в каолине высокодисперсных частиц его делят на три сорта. Каолин первого сорта содержит 92–95%, второго сорта – 80% и третьего сорта – 72% частиц размером до 2 мкм.

Свойства каолина зависят от его минералогического состава и технологии обогащения [15]. Его плотность находится в пределах 2,57–2,63 г/см³. Белизна достигает 84–86%. Каолин относится к легко диспергируемым пигментам благодаря высокой удельной

поверхности и почти полному отсутствию растворимых солей. Минимальное количество химических слоев или ионов, адсорбированных частицами каолина, наличие свободных валентных связей на поверхности частиц, появившихся в результате химического или механического разрушения минеральных кристаллитов исходного каолина, обуславливают вязкость и тиксотропию каолиновых дисперсий, а также характер взаимодействия каолина с дефлокулирующими реагентами и другими компонентами меловальных составов.

Каолин очень чувствителен к диспергирующим средствам: гексаметафосфату натрия, кальцинированной соде, пирофосфату натрия, полиакрилатам натрия и аммония.

Карбонат кальция CaCO_3 является вторым по значению пигментом для мелования. Он обеспечивает мелованному покрытию белизну, непрозрачность и хорошую впитывающую способность, а также снижает вязкость меловальных паст.

Карбонат кальция существует в двух кристаллических формах: кальцит и арагонит. Кальцит принадлежит к ромбоэдрической системе с двумя оптическими осями и показателями преломления 1,65 и 1,48, а арагонит – к орторомбической системе с кристаллами в виде небольших игл с тремя оптическими осями и показателями преломления 1,53; 1,68 и 1,68. Поэтому арагонит дает бóльшую непрозрачность, чем кальцит.

Карбонат кальция трудно диспергируется обычными диспергаторами (полифосфатами натрия). Диспергирование карбоната кальция требует высоких значений pH (выше 8,5). Ограниченность использования полифосфатов натрия обусловлена быстрой разлагаемостью их в присутствии ионов кальция до фосфатов кальция. Наиболее эффективным диспергатором для карбоната кальция является полиакрилат натрия. Возможно также применение ди- и триэтаноламина в небольших количествах.

Барий сернокислый (бланфикс) представляет собой синтетический пигмент и имеет формулу BaSO_4 . Его получают действием серной кислоты H_2SO_4 или Na_2SO_4 на хлористый барий BaCl_2 . Этот пигмент характеризуется высокими показателями белизны (до 98%), дисперсности (размер частиц около 0,5 мкм) и плотности (4,3 г/см³), а также минимальным содержанием примесей (не более 0,005%) и нерастворимостью в воде и в большинстве щелочей и кислот. Однако стоимость бария сернокис-

лого выше, чем каолина и карбоната кальция, что приводит к удорожанию меловальных паст.

Бланфикс хорошо диспергируется гексаметафосфатом натрия, несколько хуже – полифосфатом натрия и отлично – полиакрилатом натрия или аммония.

Диоксид титана TiO_2 повышает непрозрачность мелованной бумаги и улучшает ее белизну. Этот пигмент встречается в виде трех кристаллических форм: рутила, анатаза и брукита. Рутил и анатаз относятся к тетрагональным системам; их кристаллы имеют форму октаэдра. Рутил и анатаз имеют удельную массу 3,9 и 4,2 г/см³ и показатель преломления 2,76 и 2,52 соответственно. Размеры частиц обычно находятся в пределах 0,2–0,5 мкм. На практике наибольшее распространение получила анатазная форма диоксида титана.

Диоксид титана является труднодиспергируемым пигментом. Обычно для его диспергирования используют чистые полифосфаты, которые лучше себя проявляют в комбинации с силикатом натрия и едким натром. Характерной особенностью дисперсий диоксида титана является их низкая стабильность при хранении. Наиболее эффективным диспергирующим средством для диоксида титана являются также полиакрилаты натрия.

Сатинвайс представляет собой сульфоалюминат кальция и имеет состав $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Особые свойства делают его незаменимым в покрытии высококачественных иллюстрационных видов бумаги. К наиболее важным его свойствам относятся: высокая дисперсность (1 мкм), повышенная белизна (98%) и способность образовывать микропористое покрытие с улучшенной непрозрачностью и хорошим красковосприятием.

Сатинвайс получают непосредственно на предприятии путем осуществления взаимодействия гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Частицы сатинвайса представляют собой иглообразные пластинки размером 0,1–0,3 мкм.

Устойчивость структуры сатинвайса зависит от значения pH дисперсии. Для предотвращения его разложения рекомендуется создавать щелочную среду ($\text{pH} \geq 9,5$). Сатинвайс редко применяют в индивидуальном виде. Обычно его используют в смеси с каолином в количестве 10–20%. При отсутствии диспергатора и $\text{pH} < 9,5$ заряд частиц положительный, что приводит к флокуляции с отрицательно заряженными частицами каолина. При $\text{pH} > 9,5$ частицы

сатинвайса и каолина имеют отрицательный заряд. Поэтому дисперсия является устойчивой.

Традиционно применяемые неорганические диспергаторы (полифосфаты натрия) являются неэффективными из-за присутствующих ионов кальция. Поэтому следует использовать натриевые соли полиакрилатов или полисульфонатов.

Другие пигменты придают мелованному покрытию особые свойства. В первую группу входят люминесцентные пигменты, а во вторую – органические.

Люминесцентные пигменты получают из сульфидов цинка и кадмия или сульфидов кальция и стронция. Их подразделяют на две группы:

- 1) флюоресцентные;
- 2) фосфоресцентные.

Флюоресцентные пигменты излучают видимый свет только в течение времени, когда они подвергаются воздействию возбуждающего источника света, излучающего энергию в области, близкой к ультрафиолетовым лучам. Фосфоресцентные пигменты применяют из-за их свечения на протяжении довольно длительного (12 ч) времени после возбуждения.

Органические пигменты, под которыми обычно подразумеваются органические полимеры на основе полистирола или полиметилола, характеризуются низкой (около $1,5 \text{ г/см}^3$) удельной массой, повышенной (около 99%) белизной и высокой проницаемостью к ультрафиолетовому излучению, что благоприятно сказывается на эффективности действия оптических отбеливателей. Для диспергирования органических пигментов наиболее широко используют полиакрилаты натрия.

Сравнение основных свойств пигментов. Пигменты, применяемые в рецептурах меловальных паст, обычно являются высокодисперсными. Они не растворяются в воде. Такие пигменты способны улучшать такие печатные характеристики мелованных видов бумаги и картона, как однородность поверхности, впитывающая способность и лоск, блеск, белизна и непрозрачность.

К основным свойствам пигментов относятся форма и размер частиц. Все пигменты имеют кристаллическое строение, но различную форму. Каолин, например, состоит из гексагональных пластинок размером около 2 мкм с отношением толщина : длина, равном 1 : 10. Карбонат кальция состоит из кристаллов игольчатой формы.

Эти два типа частиц не обладают одинаковыми «покровными» свойствами и не дают идентичных результатов при меловании.

После покрытия ($15\text{--}30\text{ г/м}^2$) бумаги-основы с белизной 70% с использованием в рецептуре меловальных паст каолина и карбоната кальция обработанная поверхность бумаги имеет белизну 85 и 92% соответственно. Улучшенная белизна (92%) достигается за счет того, что карбонат кальция изначально имеет более высокую белизну, чем каолин. Однако при небольшой массе покровного слоя (около 10 г/м^2) бумага с мелованным покрытием, содержащим каолин, имеет белизну 84%, в то время как белизна бумаги с покрытием, содержащим карбонат кальция, не превышает 80%. Это обусловлено тем, что частицы каолина имеют бóльшую кроющую способность, чем частицы карбоната кальция.

Диспергирование пигментов играет важную роль в технологии приготовления качественной меловальной пасты. Частицы пигмента могут находиться в меловальной пасте, представляющей собой суспензию, отдельно друг от друга или объединяться в агрегаты и коагулировать. Небольшие колебания состояния суспензии (например, значение pH) могут значительно изменить равновесие, вызвав агрегирование частиц или их флокуляцию.

Необходимо учитывать, что частицы пигментов в суспензии находятся под воздействием двух типов сил:

- сил притяжения, или сил Ван-дер-Ваальса;
- ионных сил, в основном отталкивающих.

Силы Ван-дер-Ваальса с увеличением расстояния от поверхности частиц убывают, подчиняясь приблизительно обратно пропорциональному закону, тогда как ионные силы убывают по экспоненциальному закону. Результирующая энергия этих двух сил может быть энергией притяжения или отталкивания в зависимости от расстояния, на котором находится частица.

Если частицы, обладающие даже одинаковым зарядом, сблизятся на расстояние меньше критического, то они могут объединиться (происходит процесс агрегирования) и флокулировать.

Частицы каолина, присутствующие в меловальной пасте, в которой дисперсионной средой является вода, заряжены отрицательно. Этот заряд не является структурным. Он вызван адсорбцией гидроксильных ионов OH^- определенными участками частиц каолина. Эти адсорбированные ионы образуют слой, прочно связанный с каолином.

Частица каолина окружена также диполями воды, образующими вокруг частицы «водную пленку». Их связь проявляется в меньшей степени, чем с гидроксильными ионами. Эту «водную пленку», или слой, называют «диффузионной» водой. После сушки мелованной бумаги при температуре 105°C каолин сохраняет влажность около 1%, что соответствует воде, адсорбированной частицами.

Отрицательный заряд частицы каолина компенсируют положительно заряженные ионы дисперсионной среды. Причем их концентрация в диффузионном слое убывает с удалением от поверхности, и в какой-то точке заряд частицы является нулевым (изоэлектрическая точка). Падение потенциала диффузионного слоя носит название электрокинетического, или дзета-потенциала, значение которого позволяет лучше понять устойчивость суспензий.

При нулевом дзета-потенциале силы отталкивания между частицами полностью отсутствуют, что создает условия для объединения частиц. Отрицательный дзета-потенциал, наоборот, увеличивает устойчивость суспензий, предотвращая нежелательные процессы агрегирования и флокуляции.

Для каолиновых частиц, диспергированных в водной среде, противоионами являются протоны водорода H^+ . Изоэлектрическая точка находится внутри водного слоя. Стремление этой суспензии к агрегированию и флокуляции является значительным.

При введении в водную среду положительных ионов (например, Na^+) происходит обмен между H^+ и Na^+ . Водная оболочка увеличивается, и значение дзета-потенциала возрастает.

Добавление ионов Na^+ в количестве, достаточном для завершения процесса обмена, приводит к повышению значения pH среды, поскольку появляются свободные ионы OH^- . При продолжении добавления NaOH присутствующие ионы Na^+ , проникающие в водную оболочку, нейтрализуют часть адсорбированных ионов OH^- , что вызывает снижение заряда частицы. К тому же избыток щелочи уменьшает толщину «водной пленки» и снижает дзета-потенциал, что ухудшает качество диспергирования.

Для улучшения диспергируемости каолиновых суспензий могут применяться различные диспергирующие агенты. Для каждого агента находят дозу, дающую минимальную вязкость и, следовательно, наибольшее диспергирование.

Существуют два правила обеспечения полного диспергирования каолина и других пигментов. Во-первых, в диспергирующей

среде должны присутствовать ионы OH^- . Во-вторых, противоионы должны быть моновалентными.

Например, комплексная соль пирофосфата натрия, являющегося наиболее широко используемым диспергатором для каолина, применяется в количестве 0,2–0,3%. Другие соли – гексаметафосфат и триполифосфат натрия – могут также использоваться и для определенных пигментов могут оказаться эффективнее пирофосфата натрия.

Диспергирующие вещества являются обязательными компонентами в рецептурах меловальных паст. Они обеспечивают диспергирование пигментов, создавая условия для смачивания их частиц, механического «расщепления» и «дробления» агломератов. После этого следует убедиться в том, что частицы не могут перейти в состояние агломератов при действии электростатических сил или гравитации. В качестве диспергирующих веществ применяют следующие типовые соединения:

1) анионные полимеры, главным мономером которых является какая-либо виниловая кислота (например, натриевая соль полиакриловой кислоты);

2) полифосфаты (например, пирофосфат тетранатрия);

3) силиконы;

4) лигносульфонаты;

5) вещества, обеспечивающие стабилизацию стерина (например, NaKMnO_4 , крахмал и продукты его модификации).

При диспергировании таких пигментов, как тальк, следует дополнительно вводить поверхностно-активные вещества для смачивания пигментов.

Следовательно, качественную меловальную пасту невозможно приготовить без надлежащего механического диспергирования и без использования диспергаторов, способных предотвратить процессы агрегирования и флокуляции пигментных частиц.

Связующие вещества вводят в меловальную пасту после диспергирования пигментов. Такие вещества выполняют одновременно две функции:

– «связывают» частицы пигментов между собой;

– «связывают» пигменты с поверхностью бумаги-основы и картона-основы.

Связующие вещества должны обеспечить меловальной пасте следующие свойства:

1) желаемый уровень вязкости и совместимости со всеми присутствующими компонентами;

2) высокую когезионную силу, чтобы «связывать» между собой макромолекулы присутствующих компонентов;

3) необходимую адгезионную способность для обеспечения прочной связи покрытия с поверхностью бумаги-основы и картона-основы;

4) требуемую степень удержания воды для равномерного распределения пигментов на поверхности основы;

5) стабильную устойчивость в коллоидно-дисперсном виде и высокую прочность с частицами пигментов;

6) необходимую пористость, способствующую одновременно ускоренной сушке и последующей хорошей адгезии типографской краски.

При приготовлении меловальных паст нужно точно знать необходимое количество связующих веществ, поскольку оно определяет качество печатных свойств мелованных видов бумаги и картона. Связующее вещество в мелованном покрытии распределяется следующим образом. Если представить схематически срез мелованной бумаги (картона), то можно заметить, что одна часть связующего непосредственно примыкает к основе, другая – окружает частицы пигментов, третья – занимает промежутки между частицами. Такое представление о распределении связующего является правильным. Однако следует иметь в виду, что связующее не полностью занимает промежутки между частицами.

В рецептурах меловальных паст используют несколько видов связующих веществ как природного, так и синтетического происхождения. Среди природных связующих веществ наибольшее распространение получили крахмал и продукты его модификации (например, окисленный крахмал), казеиновый клей и натрийкарбоксиметилцеллюлоза. В качестве синтетических связующих веществ широко применяют поливиниловый спирт и синтетические каучуковые латексы.

Крахмал и продукты его модификации отличается от других связующих веществ невысокой стоимостью и «гибкостью» использования. Свойства крахмала определяются соотношением присутствующих амилозы (линейные макромолекулы) и амилопектина (макромолекулы с разветвленной структурой). Обычное соотношение амилоза : амилопектин находится в диапазоне от

25 : 75 до 29 : 71. Модифицированный крахмал получают на основе гидролиза минеральными кислотами или энзимами, декстринизации и окисления. Окисленный крахмал получают путем обработки дисперсии крахмала в воде гипохлоритом натрия. Полученный продукт имеет хорошее качество, но меловальные составы на его основе обладают большей вязкостью, чем с декстринами.

Казеиновый клей является продуктом химического взаимодействия казеина с аммиачной водой и реже с едким натром. Широкое его применение в рецептурах меловальных паст ограничивают повышенная вязкость последних и достаточно высокая стоимость исходного продукта (казеина). Сырьем для получения казеина служит коровье молоко. Казеин растворяется в горячей воде при pH 8,5–9,5. Казеиновый клей часто используют в сочетании с латексом. Существенным его недостатком является невысокая жизнеспособность из-за роста микроорганизмов; это обстоятельство вынуждает дополнительно применять в рецептуре меловальных паст антисептики, сдерживающие или предотвращающие жизнедеятельность микроорганизмов.

Натрийкарбоксиметилцеллюлозу (NaКМЦ) получают из целлюлозы и монохлорида уксусной кислоты в щелочных условиях. Этот продукт хорошо растворяется в воде, имеет степень полимеризации 300–1500. В отличие от ПВС присутствие NaКМЦ в меловальных пастах не ухудшает их реологические свойства благодаря хорошей способности удерживать воду. Следствием этого является равномерность качества изготовленного печатного изделия. Поскольку дозы введения NaКМЦ являются небольшими, то влияние ее на оптические свойства незначительно.

Поливиниловый спирт (ПВС) получают действием едкого натра на раствор поливинилацетата в метаноле. Сорта ПВС, применяемые в рецептурах меловальных паст, являются почти полностью гидролизованными. Молекулярная масса ПВС варьирует от 5000 до 250 000. Содержание сухого вещества в растворах ПВС обычно составляет 5–10%. Порошок ПВС подают в холодную воду, после чего нагревают смесь до 90–100°C. При этой температуре происходит растворение ПВС. ПВС усиливает поверхностную прочность и увеличивает адсорбцию печатных красок. По сравнению с природными связующими присутствие ПВС в мелованном покрытии улучшает оптические свойства мелованных видов бумаги и картона, а также способствует повышению их яркости, белизны,

глянца, лоска и непрозрачности. Однако плохая способность ПВС к удержанию влаги вызывает трудности на быстроходных машинах при использовании ножевого шабера для мелования бумаги и картона. Этот недостаток ПВС сдерживает его применение в технологии мелования бумаги и картона.

Синтетические каучуковые латексы (далее – латексы) занимают первое место среди дисперсий, используемых в качестве связующих веществ при изготовлении высококачественных печатных изделий. По сравнению с природными связующими веществами латексы имеют следующие преимущества:

- снижают вязкость меловальных паст;
- обладают большей силой адгезии;
- способствуют улучшению водостойкости мелованного покрытия;
- улучшают глянец мелованных видов бумаги после их каландрирования;
- способствуют удержанию печатных красок на поверхности мелованного покрытия;
- придают мелованной бумаге эластичность;
- повышают у мелованной продукции гладкость, лоск, впитывающую способность, стойкость поверхности к выщипыванию и истиранию.

В рецептуре меловальных паст применяют следующие типы латексов:

- 1) бутадиен-стирольные;
- 2) акриловые;
- 3) винилацетатные.

Бутадиен-стирольные латексы придают сухой и влажной поверхности мелованных видов бумаги и картона хорошую поверхностную прочность. Этот тип латексов получают эмульсионной полимеризацией стирола и бутадиена. Соотношение стирол : бутадиен изменяется от 50 : 50 до 85 : 15. При соотношении 65 : 35 достигаются наибольшая связующая способность латекса и оптимальные пленкообразующие свойства. Эти свойства улучшаются, если в структуре латекса дополнительно присутствуют карбоксильные группы. Из большого разнообразия латексов именно бутадиен-стирольные первыми стали использовать в целлюлозно-бумажной промышленности в целом и в технологии мелования бумаги и картона в частности.

Акриловые латексы улучшают гладкость мелованного покрытия, а также его лоск, красковосприятие и стойкость поверхности к выщипыванию. Они отличаются от бутадиен-стирольных и винилацетатных более высокой поглощающей способностью по отношению к маслам и краскам для офсетной и глубокой печати. В качестве мономеров при производстве акриловых латексов применяют метилметакрилат $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, бутилакрилат $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9$, акриловую кислоту $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловую кислоту $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Как и в случае с бутадиен-стирольными латексами, в технологии мелования бумаги и картона широко используют «тройные» полимеры. Это в основном латексы с прививкой соединений с карбоксильными группами. Наряду с хорошими печатными свойствами акриловые латексы обеспечивают мелованной продукции низкую деформацию и оптимальную жесткость. Они создают пленки высокой прочности и обладают устойчивостью к воздействию света. К важному достоинству этого типа латексов относится их хорошая совместимость с другими компонентами меловальных паст, которая не вызывает осложнений на всех стадиях технологического процесса.

Винилацетатные латексы получают эмульсионно-суспензионной полимеризацией в присутствии водорастворимого полимера. Размер частиц получаемого полимера зависит от выбора эмульгирующей системы и может составлять от 0,1 до 10,0 мкм. В качестве эмульгаторов применяют оксиэтилированные алкилфенолы, проксанол и другие соединения. Этот тип латексов отличается от других относительной дешевизной, простотой изготовления, отсутствием токсичных мономеров и стойкостью к воздействию ультрафиолетовых лучей. Недостатками полимера являются низкая водостойкость и высокая жесткость, которые устраняют путем сополимеризации винилацетата с такими мономерами, как этилен и эфиры акриловой, малеиновой и фумаровой кислот.

Следовательно, использование в технологии мелования бумаги и картона различных видов латексов обусловлено их связующим действием, во-первых, на компоненты, присутствующие в меловальных пастах и, во-вторых, с поверхностью бумаги-основы и картона-основы. В первом случае проявляется когезионное взаимодействие, а во втором – адгезионное. Кроме того, латексы позволяют получать меловальные пасты с невысокой вязкостью, что способствует повышению их концентрации.

Вспомогательные вещества, применяемые в рецептурах меловальных паст, представляют собой разнообразные виды соединений, играющих определенную роль в самих пастах и сформированных из них покрытиях, нанесенных на поверхность бумаги-основы и картона-основы. Поэтому в меловальных пастах присутствуют смазывающие вещества, а также вещества, влияющие на свойства гидрофильности и выполняющие роль антивспенивателей, отвердителей, оптических отбеливателей, антисептиков, регуляторов pH и текучести.

Смазывающие вещества оказывают воздействие на внутреннее трение покровной смеси, т. е. на свойства гидрофильности/гигроскопичности, а также на значение коэффициента трения между частями и деталями машины (например, между меловальным устройством и покровной пастой), ухудшая таким образом прогоняемость. С помощью смазывающих веществ уменьшают также излом покрытой поверхности и пылимость в установках последующей обработки (например, при каландрировании). В качестве смазывающих веществ используют следующие группы химических веществ:

- нерастворимые соли масляных кислот (например, стеарат кальция);
- эмульсии воска и полиэтилена;
- полиэтиленгликоли и полигликоэфиры.

Наиболее часто в качестве смазывающего вещества применяют стеарат кальция, который эффективно уменьшает пыление мелованной продукции при ее каландрировании. Кроме того, присутствие стеарата кальция в меловальных пастах, содержащих крахмал и продукты его модификации, улучшает поверхностную прочность мелованных видов бумаги и картона и их глянец.

Вещества, влияющие на свойства гидрофильности, используют в тех случаях, когда в качестве связующих веществ применяют только латексы. К тому же эти вещества регулируют вязкость меловальной пасты и предел насыщения водой. Они оказывают воздействие на стабильность меловальной пасты и на обрывность полотна на меловальной установке и, следовательно, на объем производства. Для повышения вязкости и предела насыщения водой применяют NaКМЦ, полиакрилаты и альгинаты.

Если в качестве связующих используют в большом количестве природные соединения (например, крахмал и продукты его

модификации), то отмечается снижение вязкости меловальной пасты. В таких случаях можно применять мочевины, поливинилпирролидон или полиэтиленгликоль.

Антивспениватели предотвращают образование пузырьков воздуха в меловальных пастах. Пузырьки воздуха образуются сначала на стадиях механического перемешивания меловальной пасты в процессе ее получения, а затем продолжают формироваться при перекачивании ее насосами.

Образованию пузырьков воздуха, находящихся в меловальной пасте и на ее поверхности (в виде пены), способствует также присутствие в ее рецептуре различных веществ, проявляющих роль поверхностно-активных. К их числу относятся, например, эмульгаторы латексов и природные связующие вещества; они располагаются на пограничной поверхности жидкости и воздуха и стабилизируют наличие в меловальной пасте воздушных пузырьков.

Пена создает проблемы на различных этапах работы меловальной установки и повышает вязкость пасты. Наличие устойчивой пены в меловальной пасте приводит, как правило, к нежелательному образованию «раковин» в мелованном покрытии.

От выбора сырья и метода изготовления меловальной пасты в наибольшей мере зависит сведение возможности возникновения пены до минимума. Помимо этого, уже на начальной стадии приготовления меловальной пасты можно прибавлять антивспениватели, предотвращающие возникновение пузырьков и образование из них стабильной пены. Такими веществами являются некоторые спирты, эфиры, смеси масляных кислот полигликоля и эфиры масляных кислот.

На последней стадии приготовления меловальной пасты можно добавить также пеногасители, которые разбивают воздушные пузырьки. В качестве пеногасителей могут быть использованы неионные смеси масляных кислот и силиконы.

Отвердители повышают гидрофобность мелованного покрытия и предотвращают растворение связующего вещества (в особенности крахмала и продуктов его модификации). Водостойкость мелованного покрытия необходима для обеспечения стабильности работы печатной машины, когда применяют офсетный и флексографический способы печати. С этой целью используют следующие отвердители:

1) глиоксаль-имидозолил, который реагирует вместе с растворимым связующим веществом, соединяя молекулы связующего вещества друг с другом, что препятствует растворению;

2) меламиноформальдегидные смолы, которые образуют вокруг связующего вещества защитную сетку, что предотвращает его набухание и растворение;

3) соли металлов, которые делают все мелованное покрытие гидрофобным.

Оптические отбеливатели преобразуют ультрафиолетовое излучение в видимый свет, что улучшает белизну мелованного покрытия. Необходимые свойства оптическим отбеливателям придают особые вещества – носители, которыми являются водорастворимые полимеры. Кроме того, для окраски покрытия или обеспечения оттенка применяют краски-пигменты или краски-растворы.

Прочие вспомогательные вещества придают меловальной пасте и полученному из нее покрытию необходимые специальные свойства, к числу которых относятся биоцидность, pH и текучесть. Для их достижения используют антисептики и регуляторы pH и текучести. Поскольку многие вещества, входящие в состав меловальной пасты, подвержены разрушающему действию микроорганизмов, то возникает необходимость применения различных биоцидов (антисептиков). Например, когда каолин имеет кислую реакцию, используют только щелочи, а когда необходимо уменьшить различные вредные воздействия – гидроксид натрия или аммиачную воду.

7.5. ТЕХНОЛОГИЯ МЕЛОВАНИЯ БУМАГИ И КАРТОНА

Технология мелования бумаги и картона включает два основных блока:

блок 1 – приготовление меловальной пасты;

блок 2 – нанесение меловальной пасты на поверхность бумаги-основы и картона-основы и последующая сушка мелованного покрытия.

Технология приготовления меловальных паст основана на последовательном смешивании ее компонентов в установке, оснащенной перемешивающим устройством с регулируемой скоростью вращения.

Каждый компонент хранится в отдельной емкости.

В жидком виде хранятся такие товарные продукты, как щелочь, аммиачная вода, латекс.

Дисперсии пигментов готовят путем смешивания их с расчетным количеством воды.

Связующие вещества хранятся в бункере в виде порошков. Для приготовления растворов связующих веществ используют реактор, оснащенный перемешивающим устройством и паровой рубашкой. Связующие вещества загружают в реактор из бункера при помощи винтового питателя. Растворы связующих, имеющих концентрацию 15–20%, перекачивают в баки хранения.

Вспомогательные вещества, имеющие рабочие концентрации, готовят во втором реакторе, оснащем перемешивающим устройством и паровой рубашкой, или в баках, оборудованных только перемешивающим устройством. Каждый вид вспомогательного вещества хранится в отдельной емкости.

Из баков хранения каждый компонент меловальной пасты направляют в мерник, из которого его подают в смеситель, в котором происходит составление рецептуры меловальной пасты.

Из смесителя полученную меловальную пасту перекачивают насосом на вибрационные сортировки для ее очистки и сортирования.

Очищенная паста поступает в расходный бак, откуда ее при помощи насоса перекачивают в ванны наносящих меловальных устройств.

Технология мелования бумаги и картона основана на использовании специальных установок (агрегатов), называемых меловальными. Их располагают непосредственно в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины или отдельно после нее. В обоих случаях технология мелования базируется на последовательном выполнении четырех операций:

- однослойное нанесение меловальной пасты на поверхность бумаги-основы и картона-основы в количестве 1–15 г/м²;
- дозирование количества наносимой меловальной пасты путем продолжения нанесения следующих слоев (при необходимости) с целью получения двух- и трехслойного покрытия с общей массоемкостью 15–30 г/м² и более;
- разравнивание нанесенного покрытия;
- сушка мелованного покрытия.

Для нанесения меловальных паст предназначены различные устройства, отличающиеся конструкцией и техническими характеристиками (табл. 7.4). В настоящее время широко применяют такие меловальные установки, как клеильный пресс, вращающиеся шабер и стержень, воздушный и ножевой шаберы.

Таблица 7.4

Техническая характеристика меловальных устройств

Характеристика	Клеильный пресс	Вращающийся шабер	Вращающийся стержень	Воздушный шабер	Ножевой шабер
Массоёмкость мелованного покрытия, г/м ²	1–6	2–6	3–10	8–35	6–30
Содержание сухих веществ в меловальной пасте, %	30–45	35–55	40–55	35–50	55–73
Вязкость меловальной пасты, Па · с	До 400	50–1400	100–2000	5–500	1000–8000
Максимальная скорость меловального устройства, м/мин	500	400	700	450	1500
Способ сушки мелованного покрытия	Аэрофонтанная и цилиндровая или инфракрасная и цилиндровая	Аэрофонтанная и цилиндровая или инфракрасная	Аэрофонтанная или инфракрасная и цилиндровая	Аэрофонтанная и цилиндровая или инфракрасная, аэрофонтанная и цилиндровая	

Клеильный пресс состоит из двух валов – твердого (резина твердостью 95 ед. Пуссей-Джонсона, стонит, бронза) и мягкого (резина твердостью 90 ед. Пуссей-Джонсона), предназначенных для нанесения меловальных паст (или растворов полимеров) на поверхность бумаги-основы (далее – бумаги) и картона-основы (далее – картона).

Меловальную пасту вязкостью 0,01–0,02 Па · с наносят на поверхность бумаги (картона) и разравнивают за одну операцию. Между валами клеильного пресса при помощи гидравлики или

пневматики создается линейное давление 1–3 Н/м. Твердость резиновой рубашки мягкого вала подбирают в зависимости от рабочей скорости меловального устройства, диаметра валов, линейного давления, реологических свойств меловальных паст, влажности бумаги и картона и требуемых свойств получаемой продукции.

Меловальную пасту подают на одну или обе стороны полотна бумаги (картона) при помощи sprays. Твердый вал устанавливают, как правило, для верхней стороны движущегося полотна бумаги (картона).

На клеильном прессе наносят меловальную пасту, после высушивания которой формируется покрытие массоемкостью 1–6 г/м².

По взаимному расположению валов различают наклонный, вертикальный и горизонтальный клеильные прессы.

Наклонный клеильный пресс является наиболее оптимальным вариантом. Угол между межосевой плоскостью валов и горизонтальной плоскостью составляет 45°, благодаря чему упрощается операция заправки бумаги (картона) по сравнению с горизонтальным прессом. При работе пресса бумага охватывает нижний вал. Поэтому уменьшаются нагрузка от избытка меловальной пасты на полотно бумаги (картона) и попадание воздуха в зазор, что снижает обрывность полотна в прессе.

Устройство с вращающимся шабером работает таким образом, что при меловании полотно проводится через захват между двумя валиками, вращающимися в разных направлениях. Нижний наносящий валик подает в зазор меловальную пасту. После захвата полотно уходит по упорному валику, а на полотне находится избыток меловальной пасты, который снимается с помощью шабера, прижатого к полотну и упорному валику.

Количество меловальной пасты, поступающее через захват, увеличивается с ростом скорости наносящего валика. Если материал поверхности валиков является жестким, то теоретический предел толщины нанесенного слоя будет составлять $\frac{4}{3}$ от минимального расстояния между валиками. На практике эта величина может превышать теоретический предел толщины из-за влияния такого важного фактора, как гидродинамическое давление. Это давление может сглаживать неровность захвата.

Распределение меловальной пасты между бумагой и наносящим валиком зависит от адгезионных свойств поверхностей и от

соотношения скоростей валиков. Окружная скорость упорного валика обычно в 10 раз больше скорости наносящего валика. Следовательно, можно управлять (в определенных пределах) толщиной покровного слоя, регулируя скорость вращения наносящего валика.

Устройство с вращающимся стержнем работает следующим образом. Бумажное полотно проходит снизу вверх через промежуток между соплами, в котором покрытие наносится одновременно на обе стороны. Выравнивание покрытия происходит при выходе бумаги из захвата, образованного встречным валиком или вращающимся стержнем. Благодаря невысокой разнице скоростей (2–4%) бумажного полотна и встречного валика последний производит эффективное выравнивающее действие, что позволяет получить качественное двухстороннее мелованное покрытие. Такое устройство имеет скорость до 700 м/мин и наносит мелованное покрытие в количестве 3–10 г/м².

Модернизированное устройство развивает скорость до 1000 м/мин и обеспечивает повышение массоемкости нанесенного покрытия до 15–20 г/м² за счет расширения зоны мелования.

Устройство с воздушным шабером получило наиболее широкое распространение. Принцип его действия состоит в следующем. Меловальную пасту, содержащую сухие вещества в количестве 35–50%, наносят в избытке на одну сторону поверхности бумаги (картона). Последняя «всасывает» воду из граничащих с ней слоев меловальной пасты, в результате чего в этих слоях повышаются концентрация и вязкость нанесенной пасты. Верхние слои меловальной пасты при этом остаются во влажном состоянии и снимаются струей воздуха. Одновременно покрытие разравнивается. Струя воздуха создается и направляется воздушным шабером, состоящим из камеры с повышенным давлением и направляющих пластин, образующих регулируемое сопло в виде щели одинаковой ширины. Важнейшими технологическими факторами являются: расход воздуха в шабере и его скорость на выходе из сопла, давление воздуха и температура.

Количество наносимого воздушным шабером мелованного покрытия определяется скоростью установки, расстоянием от сопла до поверхности покрытия, углом наклона шабера и давлением воздуха. Скорость нанесения покрытия составляет 100–450 м/мин, угол наклона шабера находится в пределах 45–50°, расстояние от сопла до поверхности покрытия – 2–8 мм, давление воздуха –

0,1–0,8 МПа. Массоёмкость мелованного покрытия снижается при повышении давления воздуха и растёт при увеличении скорости нанесения и расстояния от сопла до поверхности покрытия.

Устройство с ножевым шабером включает встречный и наносящий валики, ванну, несущие и прижимные устройства лезвия. Обрезиненный наносящий валик имеет необходимую бомбировку для того, чтобы зазор в захвате между ним и встречным валиком был одинаковым в поперечном направлении меловального устройства. В каждом отдельном случае эти технические характеристики подбираются таким образом, чтобы на бумагу (картон) поступало достаточное количество меловальной пасты. Обычно зазор в захвате составляет около 1 мм, а окружная скорость наносящего валика – около 20% от скорости меловальной установки. Несущие и прижимные устройства лезвия должны допускать точное регулирование прижима и угла наклона лезвия во время работы. При небольших количествах наносимой меловальной пасты угол обычно составляет 50°, а при больших количествах – 15–40°.

Следовательно, каждый тип меловального устройства имеет характерные особенности. Их необходимо учитывать в технологии мелования бумаги и картона.

Сушка мелованных видов бумаги и картона представляет собой сложное взаимодействие процессов тепло- и массообмена. Физико-химические свойства высушиваемого материала, присутствующие виды влаги и проявляющиеся виды связи (когезионные, адгезионные, электростатические и др.) наряду с режимными параметрами обуславливают скорость сушки.

Современные теоретические представления основаны на том, что влажная мелованная бумага содержит пять видов влаги – влагу намокания, капиллярную, осмотическую и адсорбционную (гидратационную) влагу, а также химически связанную влагу.

Влага намокания механически удерживается полостями и макрокапиллярами бумаги, не связана с твердым веществом молекулярными и капиллярными силами. Ее поглощение и удаление не сопровождается изменениями размеров бумаги и тепловыми эффектами.

Капиллярная влага удерживается капиллярами бумаги и существует в равновесии с паром. Минимальный радиус капилляра, обеспечивающий конденсацию воды, составляет 10 Å, а максимальный радиус определяется относительной влажностью воздуха.

Сила связи капиллярной влаги пропорциональна высоте влаги в капиллярах. Поэтому сила связи капиллярной влаги с бумагой и, следовательно, расход энергии на удаление влаги тем больше, чем меньше радиус капилляров.

Осмотическая влага обусловлена наличием в бумаге и смачивающей жидкости меловальных паст различных растворенных веществ. Такой жидкостью является, как правило, вода. Возникающее осмотическое давление – одна из основных причин набухания бумаги. Повышение температуры в процессе сушки мелованной бумаги приводит к увеличению осмотического давления и, следовательно, нежелательному усилению процесса набухания бумаги.

Адсорбционная (гидратационная) влага образуется благодаря действию молекулярных сил между поверхностью твердого тела и жидкостью. При этом молекулы воды взаимодействуют с поверхностью наполнителей и полярными или ионными группами полимерных связующих и целлюлозы-основы через связи «диполь – диполь» и «диполь – ион» или водородные связи.

Химически связанная влага связана с веществом капиллярно-пористого тела, не удаляется в процессе сушки бумаги и не имеет практического значения при сушке.

Промышленные способы сушки мелованных видов бумаги и картона основаны на применении различных технологических приемов, к числу которых относятся инфракрасный, воздушный, с использованием высокочастотного магнитного поля, токов сверхвысокой частоты, а также аэрофонтанный и контактный. Процесс сушки лимитирует рабочую скорость меловальных установок. Кроме того, стоимость сушильной части обычно составляет 30% от полной стоимости меловальной установки. Энергетические затраты на высушивание материала существенно зависят от способа сушки. Способ сушки оказывает значительное влияние на свойства мелованной бумаги (картона).

Сушка конвективным способом осуществляется на воздушной подушке. Такая сушка исключает контакт мелованного покрытия с поверхностью сушильных цилиндров. Бумажное полотно с нанесенным покрытием высушивается потоком горячего воздуха. Для обеспечения равномерной сушки полотна бумаги (картона) по всей его ширине и получения качественного мелованного покрытия производится регулирование температуры нагрева по ходу

движения полотна в камере сушильной установки. Воздушные сопла, через которые подают горячий воздух, располагаются с одной или с обеих сторон полотна. По сравнению с обдувкой горячими струями воздуха такая сушка имеет несколько преимуществ:

- 1) нагретый воздух дольше контактирует с полотном, что увеличивает эффективность сушки;
- 2) воздух контактирует с одной стороны с горячей стальной планкой, что обеспечивает улучшение теплопередачи к бумаге;
- 3) расход воздуха снижается;
- 4) полностью устраняется неравномерность миграции связующего.

Сушка инфракрасными лучами получила наибольшее распространение в качестве эффективного способа предварительной сушки. Она дает равномерный нагрев мелованного слоя и бумаги (картона) и этим уменьшает миграцию связующего вещества. Длина волны инфракрасного излучения составляет от 0,75 до 400,00 мкм. Облучение происходит без существенного повышения температуры окружающей среды, проникая вглубь высушиваемого материала и увеличивая его температуру.

При сушке инфракрасными лучами очень важно правильно выбрать источник излучения с подходящей длиной волны, учитывая абсорбционный коэффициент поглощения инфракрасных лучей, отражательную способность высушиваемого материала и его оптические свойства. При длине волны 1–2 мкм отражается около 70% энергии, и, следовательно, мелованное покрытие слабо нагревается.

Практика показала, что чем больше длина волны, тем меньше энергии приходится на единицу поверхности. Это приводит к тому, что при одинаковой эффективности источник излучения с длиной волны 6 мкм занимает в 8 раз большее пространство, чем источник с длиной волны 3 мкм. Максимальное значение абсорбционного коэффициента получено при длине волн 3 и 6 мкм. Эти значения учитывают при выборе длины волны для сушки мелованных покрытий.

В производственных условиях для сушки бумаги (картона) используют источники излучения с длинами волн 2,5–3,0 мкм в начале процесса и 3,0–3,7 мкм в конце его.

Сушка в высокочастотном магнитном поле вызывает у технологов повышенный интерес благодаря способности к мгновенному

разогреванию покрытия, отсутствию радиационных потерь тепла и небольшим размерам сушильной установки.

Отличительной особенностью этого способа является равномерное распределение тепла во всем объеме влажного материала за счет превращения электрической энергии в тепловую. Это позволяет получать очень большие скорости подвода тепла.

Сушка токами высокой частоты находит применение для сушки клеевых латексных композиций, нанесенных на поверхность картона. При высокочастотном нагревании материала влага переходит на наружную поверхность, откуда легко удаляется обычной конвективной сушкой.

По сравнению с ранее описанными сушка токами высокой частоты имеет следующие основные преимущества:

- возможность получения мощных источников тепла, равномерно распределяемых внутри материала;
- упрощение контроля процесса и улучшение качества получаемой продукции;
- обеспечение равномерного распределения влаги в полотне с последующим устранением трудностей при дальнейшей отделке мелованной бумаги (картона);
- экономия производственных площадей при одновременном увеличении производительности сушки на 10–50%;
- исключение дополнительного использования пара.

Сушка токами сверхвысокой частоты порядка 10^{10} – 10^{11} Гц вызывает повышенный интерес в технологии мелования бумаги и картона. Такая сушка относится к микроволновым способам. Она экономична по сравнению с вышеописанными способами.

К недостаткам сушки токами высокой частоты относятся большой расход энергии, применение сложного оборудования и возникающие трудности в его обслуживании.

Сушка аэрофонтанным способом основана на использовании тепла газовой горелки. Максимальная скорость потока горячего воздуха составляет 60 м/с. Большая мощность газовой горелки (700 кВт) обеспечивает возможность быстрых изменений температурного режима сушки. Максимальная температура нагнетаемого воздуха достигает 350°C. Испарительная способность такой установки изменяется от 10 до 15 кг H₂O/ч по отношению к 1 м² поверхности мелованной бумаги.

Сушка контактным способом осуществляется на цилиндрах. Этот способ является, как правило, завершающим в технологии сушки мелованных видов бумаги и картона. Сушку контактным способом проводить трудно из-за налипания мелованного покрытия к контактирующей с ним поверхности цилиндра. Однако применение этого способа на завершающей стадии сушки мелованных видов бумаги и картона позволяет получить равномерную и однородную поверхность благодаря прижатию полотна к цилиндру. Испарительная способность цилиндра в расчете на 1 м² поверхности бумаги составляет 6–10 кг Н₂О/ч при расходе энергии 4,0–4,5 МВт/кг Н₂О.

Недостатком сушки на цилиндрах является необходимость соблюдения чистоты цилиндров и полотна. Примеси, небольшие частицы покрытия, оставаясь на поверхности стальных цилиндров, попадают на поверхность бумаги, вызывая пыление, что приводит к затруднениям при печати.

Таким образом, выбор того или иного устройства среди большого количества конструктивных вариантов определяется структурой мелованного покрытия и его массоемкостью, а также свойствами конечного продукта (конкретного мелованного вида бумаги и картона) и областью его использования. От одних мелованных покрытий требуется строгая равномерность толщины, от других – ровность поверхности, от третьих – повышенная белизна и т. д.

Лабораторная работа № 6 **ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕЛОВАЛЬНЫХ ПАСТ** **И НАНЕСЕНИЕ ИХ НА ПОВЕРХНОСТЬ** **БУМАГИ-ОСНОВЫ И КАРТОНА-ОСНОВЫ.** **ИСПЫТАНИЕ МЕЛОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ** **БУМАГИ И КАРТОНА**

Цель работы: подготовить растворы, суспензии и эмульсии компонентов; приготовить меловальные пасты, определить их основные свойства; нанести меловальную пасту на бумагу-основу (картон-основу); провести испытания мелованных образцов бумаги (картона) по основным показателям качества.

Сырье, химикаты и оборудование: отбеленный фракционированный каолин, бланфикс, едкий натр, гексаметафосфат натрия,

казеин, синтетические каучуковые латексы (марки СК-65/3, БС-65, СКС-65ГП), натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), аэросил МАС-ЦБ, стеарат кальция, фенол, формалин, метилен голубой, скипидар, карбамид, оптический отбеливатель, аммиачная вода ($C = 25\%$), технические весы, аналитические весы, термостойкие химические стаканы (250 и 500 см^3), термометр (100°C), электрическая плитка, водяная баня, лабораторная мешалка ($100\text{--}500 \text{ мин}^{-1}$), сушильный шкаф (105°C), прибор ВЗ-4, рН-метр, установка для мелования, приготовленная меловальная паста, бумага-основа, толщиномер ТНБ, муфельная печь ($(800 \pm 50)^\circ\text{C}$), стандартные приборы: фотометр ФБ-1, прибор ГГФ-1, аппарат Цейса, прибор «Свет», прибор ИГТА-2, аппарат Герлея, установка ПАТРА, аппараты И-1-2, ПР-1 и Р-1, прибор Кобба.

Выполнение работы. Работа проводится в 5 этапов:

- 1) готовят все необходимые растворы, эмульсии и суспензии для составления композиций меловальных паст;
- 2) осуществляют расчет и смешивают компоненты для приготовления меловальной пасты по рецептуре, представленной в табл. 7.2 (см. на с. 171);
- 3) определяют основные свойства меловальных паст;
- 4) наносят меловальную пасту на образцы бумаги-основы и картона-основы;
- 5) определяют основные свойства мелованной бумаги и картона.

1. Приготовление 60%-ной каолино-бланфиксной суспензии (КБС), используемой в составе меловальной пасты в качестве пигментного покрытия, основывается на последовательном смешивании расчетных количеств порошкообразного каолина (P_1 , г), бланфикса (P_2 , г), едкого натра (P_3 , г), 1%-ного раствора оптического отбеливателя (P_4 , г), 30%-ного раствора диспергатора (P_5 , г) и воды (E , г). Дозируемое количество каждого i -го компонента P_i , г, рассчитывают по следующей формуле:

$$P_i = \frac{MCB_i}{A_i D}, \quad (7.1)$$

где M – масса КБС, г ($M = 300$ г); C – содержание сухих веществ в КБС, %; B_i – содержание i -го компонента в составе КБС, мас. ч.; A_i – концентрация исходного i -го компонента, %; D – суммарное содержание всех компонентов в КБС, мас. ч. ($D = B_1 + B_2 + \dots + B_5$).

Для достижения требуемого содержания сухих веществ в КБС ($C = 60\%$) в пасту вводят воду E , г, в количестве

$$E = M - (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5). \quad (7.2)$$

Приготовление 30%-ного раствора гексаметафосфата натрия, применяемого в составе КБС в качестве *диспергатора*, осуществляют следующим образом. В термостойком химическом стакане (100 см^3) подогревают 75 см^3 воды до температуры $70\text{--}90^\circ\text{C}$ и при включенной мешалке, делающей $200\text{--}250 \text{ мин}^{-1}$, добавляют $22,5 \text{ г}$ порошкообразного диспергатора. Перемешивание выполняют при постоянном нагревании системы на водяной бане до полного растворения диспергатора в течение $20\text{--}30 \text{ мин}$. Допускается дозировка сухого диспергатора в композицию каолино-бланфиксной суспензии, однако продолжительность растворения диспергатора увеличивается в $4\text{--}5$ раз.

Приготовление 1%-ного раствора *оптического отбеливателя* осуществляют следующим образом. На аналитических весах взвешивают 1 г оптического отбеливателя. Мерным цилиндром отмеряют 99 см^3 дистиллированной воды и помещают ее в термостойкий химический стакан (250 см^3). После нагревания содержимого стакана на водяной бане до температуры $30\text{--}40^\circ\text{C}$ загружают оптический отбеливатель. Смесь размешивают при помощи лабораторной мешалки с частотой $200\text{--}250 \text{ мин}^{-1}$ и постепенно повышают температуру до $80\text{--}85^\circ\text{C}$. Перемешивание продолжают до получения раствора или однородной суспензии.

Окисленный крахмал получают путем обработки дисперсии крахмала в воде гипохлоритом натрия.

Для приготовления 10%-ного раствора *натрийкарбоксиметилцеллюлозы* (NaКМЦ), применяемой в качестве связующего, необходимо использовать лабораторную мешалку, совершающую $100\text{--}150 \text{ мин}^{-1}$, водяную баню (температура $70\text{--}80^\circ\text{C}$), термостойкий химический стакан вместимостью 500 см^3 . В стакан наливают 180 см^3 воды (температура 20°C), включают мешалку и загружают 20 г NaКМЦ небольшими порциями (например, по 5 г) при постоянном перемешивании. Затем стакан с содержимым помещают на водяную баню и при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ осуществляют постоянное перемешивание при работающей мешалке, делающей $100\text{--}150 \text{ мин}^{-1}$, до полного растворения NaКМЦ в воде. Ускорению процесса растворения способствует предварительное измельчение товарной NaКМЦ.

Приготовление связующего в виде *казеинового клея* ($C = 15\%$) проводят по холодному или горячему методу. Для этого необходимо использовать лабораторную мешалку, делающую $200\text{--}250\text{ мин}^{-1}$, термостойкий химический стакан (500 см^3), казеин, аммиачную воду ($C = 25\%$), едкий натр ($C = 100\%$), формалин ($C = 37\%$) и водяную баню.

Сущность холодного метода заключается в том, что в стакан (500 см^3) наливают 85 см^3 дистиллированной воды и помещают 15 г казеина. В течение 1 ч казеин набухает в воде, после чего при работающей мешалке к содержимому стакана добавляют 5 см^3 аммиачной воды. Перемешивание осуществляют до полного растворения казеина. После этого в систему вводят 1 см^3 формалина или фенола.

Сущность горячего метода состоит в том, что в стакан (500 см^3) наливают 85 см^3 дистиллированной воды, которую подогревают на водяной бане до 40°C . При включенной мешалке, делающей $200\text{--}250\text{ мин}^{-1}$, помещают 15 г казеина и через 40 мин наливают 5 см^3 аммиачной воды. Перемешивание выполняют до полного растворения казеина.

Приготовление 3% -ного раствора *пеногасителя* МАСС-3 на основе аэросила МАС-ЦБ осуществляют путем растворения $0,6\text{ г}$ аэросила в $19,4\text{ г}$ очищенного скипидара (удельный вес равен $0,858\text{ г/см}^3$).

2. После приготовления КБС и необходимых растворов, эмульсий и суспензий готовят меловальную пасту заданного композиционного состава (см. табл. 7.2 на с. 171). Для этого используют лабораторную мешалку, делающую $250\text{--}300\text{ мин}^{-1}$, химический стакан (500 см^3), технические весы и приготовленные компоненты. При этом соблюдают следующую очередность введения расчетных количеств компонентов в КБС: сначала дозируют стеарат кальция, затем окисленный крахмал, казеиновый клей, NaКМЦ, синтетический каучуковый латекс, пеногаситель и необходимое количество воды (для доведения концентрации меловальной пасты до требуемых значений: для ножевого шабера $C = 50\text{--}54\%$ и для воздушного шабера $C = 37\text{--}42\%$).

Количество каждого i -го компонента K_i , г, вводимого в состав меловальной пасты, рассчитывают по формуле

$$K_i = \frac{mab_i}{c_id}, \quad (7.3)$$

где m – масса готовой меловальной пасты, г ($m = 150$ г); a – содержание сухих веществ в готовой меловальной пасте, %; b_i – содержание i -го компонента в составе меловальной пасты, мас. ч.; c_i – концентрация i -го компонента, %; d – суммарное содержание всех компонентов в меловальной пасте, мас. ч. ($d = b_1 + b_2 + \dots + b_7$).

Количество воды L , г, добавляемой в меловальную пасту, вычисляют по следующей формуле:

$$L = m - \sum K_i. \quad (7.4)$$

3. После приготовления меловальной пасты определяют ее основные свойства: содержание сухих веществ, вязкость и значение рН.

Определение содержания сухих веществ C_0 основано на высушивании пробы меловальной пасты (3–4 г), взвешенной в бюксе (25 см³) на аналитических весах, в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы. Величину C_0 , %, рассчитывают по формуле

$$C_0 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} 100, \quad (7.5)$$

где m_1 и m_2 – масса бюкса с пробой пасты до и после ее высушивания соответственно, г; m_0 – масса пустого бюкса, г.

Определение вязкости меловальной пасты осуществляют на приборе ВЗ-4 по стандартной методике. Принцип действия этого прибора основан на определении времени истечения 100 см³ приготовленной меловальной пасты через нижнее отверстие прибора. Вязкость выражают в секундах.

Значение рН меловальной пасты определяют на рН-метре в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Меловальная паста может использоваться для мелования бумаги-основы в том случае, если значение рН находится в пределах 9–10. В том случае, если $\text{pH} < 9$, в пасту добавляют аммиачную воду для повышения ее агрегативной устойчивости.

4. Процесс мелования осуществляют на лабораторной установке, состоящей из горизонтально расположенного прямоугольной формы эбонитового основания, поперек которого установлен вращающийся наносящий валик. Начало листа бумаги-основы располагают между валиком и основанием. После этого натягивают лист

бумаги-основы так, чтобы угол наклона между листом и основанием меловальной установки составлял 30–45°. Между валиком и листом бумаги наливают 25–30 см³ приготовленной меловальной пасты. Перед осуществлением процесса мелования необходимо взвесить на технических весах лист бумаги-основы и при помощи микрометра определить его толщину. Это необходимо для последующего определения количества нанесенной меловальной пасты на бумагу-основу. Размеры листа бумаги-основы должны составлять не менее 300×200 мм. Сушку образцов мелованной бумаги осуществляют при комнатной температуре в течение 30–40 мин или в сушильном шкафу при температуре 30–40°С на протяжении 15–20 мин.

5. Определение физико-механических, гидрофобных и печатных свойств мелованной бумаги выполняют в соответствии со стандартными методиками, изложенными в подразделе 1.6.

Результаты испытания мелованной бумаги и бумаги-основы заносят в таблицу и анализируют свойства бумаги до и после мелования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ СДАЧИ КОЛЛОКВИУМА

1. Свойства мелованной бумаги, применяемой для печати.
2. Влияние способа мелования бумаги на ее свойства.
3. Свойства меловальных составов.
4. Основные свойства мелованной бумаги.
5. Рецептуры меловальных паст, роль основных компонентов.
6. Приготовление меловальных паст.
7. Способы нанесения меловальных паст на бумагу-основу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002– . – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. А. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.
2. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.

3. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах: монография / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
4. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.
5. Киппхан, Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. Технология и способы производства / Г. Киппхан. – М.: МГУП, 2003. – 1280 с.
6. Kotitschke, G. «Triple star» – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Coated Papers / G. Kotitschke. – Voith, 2002. – 186 p.
7. Остреров, М. А. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину / М. А. Остреров, А. Б. Курятников, Г. И. Кудряшова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1993. – № 1. – С. 26–27.
8. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
9. Черная, Н. В. Оптимизация композиционного состава бумажной массы при проклейке в нейтральной среде / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 3. – С. 111–115.
10. Кожевников, С. Ю. Химия и технология «СКИФ» для бумаги / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский. – М.: МГУЛ, 2010. – 91 с.
11. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб.: Мир, 2013. – 151 с.
12. Bicu, I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives / I. Bicu // Macromol. Mater. Eng. – 2000. – № 280/281. – P. 47–53.
13. Шабиев, Р. О. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учеб. пособие / Р. О. Шабиев, А. С. Смолин. – СПб.: ГТУРП, 2012. – 80 с.
14. Кожевников, С. Ю. Межволоконные электростатические связи в бумаге / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С. 197–202.
15. Бондарев, А. И. Производство бумаги и картона с покрытием / А. И. Бондарев. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 192 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Раздел 1. ВИДЫ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ	5
1.1. Основные положения	5
1.2. Целлюлоза	6
1.3. Макулатура.....	9
1.4. Синтетические волокна.....	11
1.5. Древесная масса	11
1.6. Методики определения основных свойств волокнистого сырья и изготовленных из них массовых и специальных видов бумаги и картона.....	14
1.6.1. Показатели качества древесного волокна	15
1.6.2. Показатели, характеризующие структуру бумаги (картона)	19
1.6.3. Механические свойства бумаги (картона)	23
1.6.4. Показатели, характеризующие взаимодействие бумаги (картона) с жидкостями	27
1.6.5. Показатели, характеризующие качество поверхности бумаги (картона).....	29
Вопросы для сдачи коллоквиума.....	31
Литература	31
Раздел 2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА	33
2.1. Основные положения	33
2.2. Виды и свойства синтетических волокон	34
2.3. Технология применения синтетических волокон в композиции бумажных масс	40
Лабораторная работа № 1. Изготовление и испытание образцов бумаги и картона с применением синтетических волокон	43
Вопросы для сдачи коллоквиума	46
Литература.....	46

Раздел 3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРОКЛЕИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА.....	48
3.1. Основные положения	48
3.2. Виды и свойства синтетических проклеивающих веществ.....	49
3.3. Технология проклейки бумажных масс	66
Лабораторная работа № 2. Изготовление и испытание образцов бумаги и картона из целлюлозных и макулатурных масс, содержащих синтетические проклеивающие вещества....	76
Вопросы для сдачи коллоквиума	79
Литература.....	80
Раздел 4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКОВЫЕ ЛАТЕКСЫ	84
4.1. Основные положения	84
4.2. Виды и свойства синтетических каучуковых латексов	85
4.3. Применение синтетических каучуковых латексов в технологии бумаги и картона	87
Лабораторная работа № 3. Изготовление и испытание образцов бумаги и картона из целлюлозных и макулатурных масс, содержащих синтетические каучуковые латексы	90
Вопросы для сдачи коллоквиума	92
Литература.....	92
Раздел 5. ВЛАГОПРОЧНЫЕ СМОЛЫ	96
5.1. Основные положения	96
5.2. Виды и свойства влагопрочных смол	98
5.3. Применение влагопрочных смол в технологии массовых и специальных видов бумаги и картона.....	103
Лабораторная работа № 4. Изготовление и испытание образцов бумаги и картона с применением влагопрочных смол.....	110
Вопросы для сдачи коллоквиума	112
Литература.....	112
Раздел 6. ФЛОКУЛЯНТЫ И ИХ РОЛЬ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА	114
6.1. Основные положения	114
6.2. Состав, свойства и особенности получения флокулянтов ...	116
6.3. Современные теоретические представления о процессе флокуляции в технологии бумаги и картона	138
6.4. Технологические режимы управления процессом флокуляции в бумажных и картонных производствах	142

Лабораторная работа № 5. Изготовление и испытание образцов бумаги и картона с использованием флокулянтов. Определение содержания взвешенных веществ в подсеточной воде	151
Вопросы для сдачи коллоквиума	153
Литература.....	154
Раздел 7. МЕЛОВАННИЕ БУМАГИ И КАРТОНА	162
7.1. Основные положения	162
7.2. Ассортимент, свойства и область применения мелованных видов бумаги и картона.....	163
7.3. Рецептуры и свойства меловальных паст	170
7.4. Основные компоненты меловальных паст и их свойства	172
7.5. Технология мелования бумаги и картона	186
Лабораторная работа № 6. Приготовление меловальных паст и нанесение их на поверхность бумаги-основы и картона-основы. Испытание мелованных образцов бумаги и картона.....	195
Вопросы для сдачи коллоквиума	200
Литература.....	200

Учебное издание

Черная Наталья Викторовна
Герман Наталия Александровна

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
В БУМАЖНЫХ И КАРТОННЫХ
ПРОИЗВОДСТВАХ:
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ
И ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 11.08.2020. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 11,9. Уч.-изд. л. 12,3.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.