

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

В. В. Горжанов, аспирант (БГТУ); Е. В. Дубоделова, ст. преподаватель (БГТУ);
И. А. Хмызов, доцент (БГТУ); А. В. Белик, студентка (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ

Работа посвящена исследованию свойств составов для поверхностной проклейки, содержащих в качестве сшивающего агента полиаминполиамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином. Установлено, что происходит интенсивное взаимодействие смолы и поливинилового спирта, что позволяет использовать указанный состав для поверхностной проклейки в технологии бумаги для печати. При этом сшивающее действие минимально при температурах нанесения состава – от 40 до 60°C и в этом интервале температур не оказывает существенного влияния на его вязкость. Основное взаимодействие происходит в процессе сушки бумаги при температуре 100°C и выше, в результате чего образуются простые эфирные связи, улучшающие свойства поверхности бумаги в среднем на 25% и повышающие ее механическую прочность до 15%.

Work is dedicated to study characteristic composition for surface sizing, containing quality suturing agent polyaminpolyamide resin, modified epichlorhydrine. It is installed that occurs the intensive interaction of the resin and polyvinyl alcohol that allows to use indicated composition in technologies of the paper for printing. Herewith suturing action minimum under temperature range of the fixing of the composition – from 40 before 60°C and in this interval of the temperature practically does not influence on its viscosity. The main interaction occurs in process of the drying the paper at the temperature 100°C and above with the result that they are formed simple ethereal relationship, perfecting characteristic to surfaces of the paper on 25% at the average and raising its mechanical toughness before 15%.

Введение. Для современных высокоскоростных печатных машин требуется бумага повышенного качества. К основным недостаткам бумаги полиграфисты относят ее пылимость и выщипывание волокон. Они повышают количество вынужденных остановок печатной машины, вызывают неудовлетворительную воспроизводимость мелких элементов и тонких штриховых рисунков, большую линейную деформацию бумаги. Все это увеличивает количество брака при печати многокрасочных изображений.

Поскольку все эти недостатки связаны со свойствами поверхности бумаги, то для их устранения нами были разработаны комбинированные составы для поверхностной проклейки. Комбинирование обусловлено стремлением придать бумаге комплекс свойств, обеспечивающий ей высокие эксплуатационные характеристики.

Использование поверхностной проклейки бумаги для печати позволяет обеспечить прочность ее поверхности к выщипыванию, устранение пыления, повышение восприимчивости к краскам, придание прочности бумаге и определенного гидрофильно-гидрофобного баланса [1]. Поэтому целью работы являлось повышение показателей качества бумаги путем ее поверхностной проклейки и объяснение полученных результатов современными физико-химическими методами.

Основная часть. Для обеспечения прочностных и поверхностных характеристик бумаги нами был использован состав для поверхностной проклейки бумаги на основе крахмала и поливинилового спирта (ПВС). ПВС образует не-

прерывные прозрачные и гибкие бактериостойкие пленки с высоким сопротивлением разрыву, масло-, жиро- и газонепроницаемые [2]. ПВС улучшает гладкость, эластичность и печатные свойства бумаги. При этом использовали низкомолекулярный крахмал, обладающий постоянством значений вязкости в диапазоне концентраций от 3 до 10%. Для этого применяли окисленный либо ферментированный крахмалы. Поливиниловый спирт использовали со степенью омыления более 96–98%. При нанесении такого состава на бумагу, по нашему мнению, низкомолекулярный крахмал проникает в толщу бумаги, обеспечивая ей прирост прочностных характеристик, а более высокомолекулярный поливиниловый спирт накапливается в приповерхностном слое и на поверхности бумаги, придавая ей улучшенные печатные свойства.

Однако использование ПВС не обеспечивает требуемых барьерных свойств бумаге по отношению к воде из-за наличия большого количества гидроксильных групп. Известно, что в целях снижения водорастворимости покрытия из ПВС используют сшивающие агенты [3, 4]. Следует отметить, что их использование сопряжено с рядом трудностей: это в первую очередь повышение вязкости состава за счет образования трехмерной структуры, а во вторую – потеря связующих и пленкообразующих свойств. Снижения водорастворимости добиваются дополнительной обработкой бумаги с поверхностной проклейкой раствором сшивающего агента либо подбором веществ, взаимодействие которых с поливиниловым спиртом практически незаметно при

температуре нанесения состава 50–60°C. Это обусловлено тем, что основное взаимодействие компонентов проклеивающего состава должно происходить при температуре сушки бумаги выше 80°C. Использование таких веществ не получило широкого распространения, т. к. и их применение связано со значительным повышением стоимости готовой продукции [5].

В качестве сшивающего агента нами было предложено использовать полиаминамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином, торговой марки Melapret PAE/A, изготовленную в соответствии с Директивами ЕС 2001/58/ЕС (ПААС). Это было обусловлено тем, что в ее составе содержатся группы, способные образовывать связи с гидроксильными группами ПВС и крахмала. Свойства образцов бумаги, обработанных комбинированными составами, представлены в таблице.

Смола Melapret PAE/A была добавлена в состав в качестве сшивающего агента в количестве 5% от а. с. ПВС, с использованием которого была изготовлена бумага для печати. В качестве контрольных были изготовлены образцы бумаги массой 80 г/м², обработанные с поверхности составом без сшивающего агента.

Свойства образцов бумаги

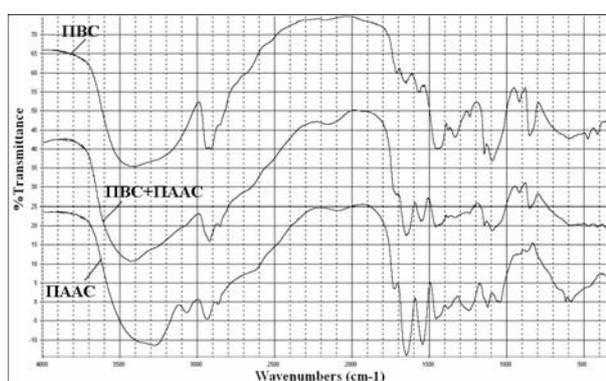
Показатели качества бумаги	Вещество, наносимое на бумагу при поверхностной проклейке	
	Крахмал + ПВС	Крахмал + ПВС + сшивающий агент
Привес, г/м ²	3,2	3,3
Разрывная длина, км	5,4	6,2
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	30	18
Гладкость, с	20	30
Скорость выщипывания, м/с	1,12	1,48
Красковосприятие (ΔD), Б	0,61	0,63

В результате использования сшивающего агента улучшаются показатели, характеризующие поверхность бумаги в среднем на 25%, повышается механическая прочность бумаги на разрыв до 15% и происходит снижение гидрофильности на 40%.

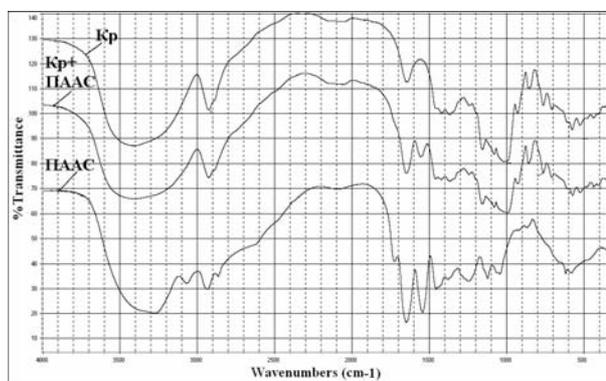
Исходя из полученных данных, можно предположить, что при добавлении к проклеивающему составу полиаминамидной смолы, модифицированной эпихлоргидрином, происходит ее взаимодействие с компонентами состава, что и приводит к изменению свойств бумаги.

Для выяснения процессов, происходящих при применении такого состава, нами были использованы методы комплексного термического анализа, ротационной вискозиметрии и ИК-спектроскопии.

Возможные направления взаимодействия компонентов состава изучали при помощи метода ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены спектрограммы поливинилового спирта, смолы, крахмала и продуктов взаимодействия смолы с крахмалом и поливиниловым спиртом. На спектрограммах для удобства выявления изменений разместили по 3 ИК-спектра: спектр изменяемого компонента состава, спектр ПААС и суммарный спектр проклеивающей композиции.



а



б

Рис. 1. ИК-спектры:

а – поливинилового спирта, полиаминамидной смолы и продукта их взаимодействия;

б – ферментированного крахмала, полиаминполиамидной смолы и продукта их взаимодействия

Анализ спектрограмм с ПВС показал, что на суммарном спектре изменилась интенсивность полос в областях: 410, 480, 850–870, 920, 1100, 1330, 1380, 1560, 1650, 2160, 2920, 3420. Эти изменения можно объяснить взаимодействием ПВС и ПААС с образованием простой эфирной связи между гидроксильной группой ПВС и первичным атомом углерода ПААС, на что ука-

зывает снижение количества гидроксильных групп в областях 410, 480, 1330, 1380 см^{-1} [6].

О сближении молекул ПВС и ПААС в результате их взаимодействия свидетельствует возникновение пространственных затруднений в областях 850–870, 920, 1560, 1650 см^{-1} и возникновение дополнительных водородных связей в области 3421 см^{-1} (характеристическая область) [7].

В области 2920 см^{-1} наблюдается уменьшение количества групп СНОН в молекуле ПВС за счет взаимодействия с ПААС, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности в данной области.

Анализ спектрограмм ферментированного крахмала, полиаминамидной смолы и продуктов их взаимодействия показал, что на суммарном спектре изменилась интенсивность полос в областях 400 и 1558 см^{-1} , что свидетельствует об образовании водородных и простых эфирных связей.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что в результате взаимодействия происходит образование простой эфирной связи и возникновение дополнительных водородных связей между молекулами гидроксилсо-

держающих полимеров и ПААС. Значимые изменения наблюдаются на спектрах при использовании ПВС: в характеристической области ($> 3000 \text{ см}^{-1}$), в пальчиковой ($< 500 \text{ см}^{-1}$) и в нехарактеристических областях. С крахмалом также образуется простая эфирная связь, но интенсивность взаимодействия полимеров в данном случае крайне мала.

Для подтверждения изменений, возникающих при взаимодействии, применяли также метод комплексного термического анализа с использованием дериватографа ТГ-4000. Этот метод включает термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализы. Кривые ДТГ характеризуют тепловые эффекты, возникающие в образцах при нагреве, а кривые ТГ – потерю массы образцами проклеивающей массы под действием температуры. Навеска проклеивающей массы составляла 10 мг, скорость нагревания 5°С/мин, ДТГ- и ТГ-кривые записывали в интервале температур 20–500°С. Анализ составов проводился в открытом тигле. ДТГ- и ТГ-кривые образцов составов приведены на рис. 2.

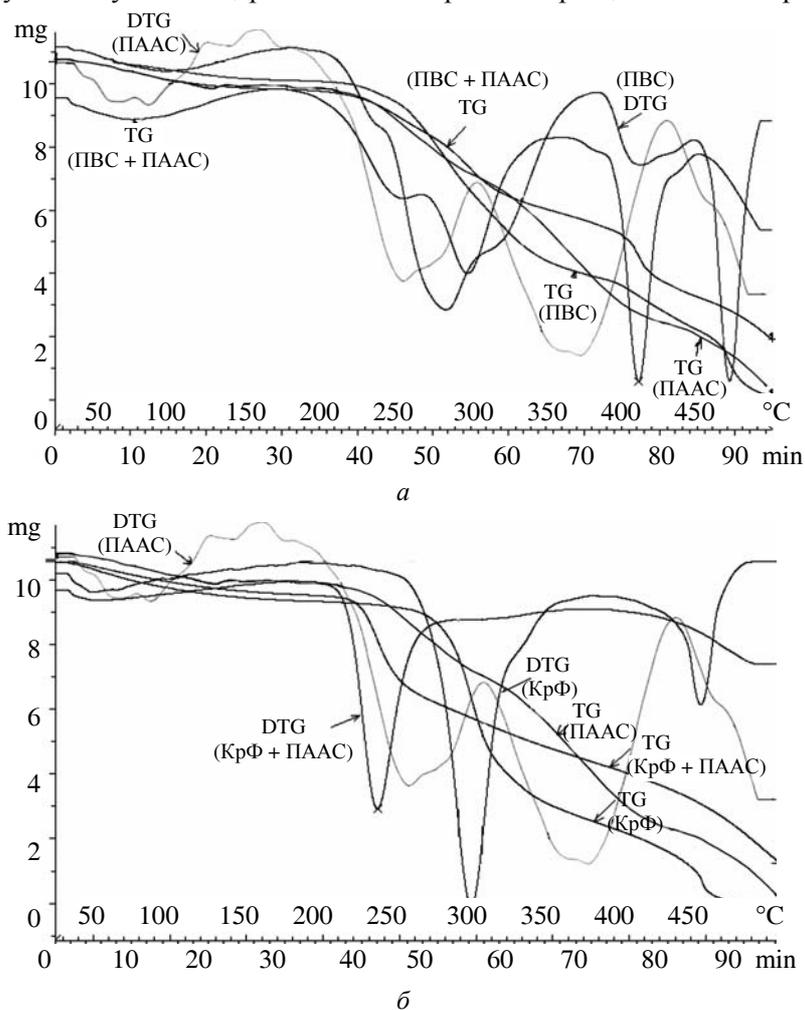


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые:
 а – ПВС, ПААС и их композиции; б – ферментированного крахмала, ПААС и их композиции

Анализ ТГ-кривых (ТГ), показал, что в процессе динамического нагрева образцов проклеивающей массы в открытом тигле возникает ряд тепловых эффектов. Более информативными являются дифференциально-термогравиметрические кривые (ДТГ), т. к. на них четко прослеживаются пики и соответствующие им интервалы температур.

Для всех образцов первый максимум находится в интервале температур до 100°C. Он сравнительно незначительный и обусловлен испарением адсорбционной воды в образцах.

При сравнении ДТГ-кривых ПВС и состава, включающего ПВС и ПААС, видно, что на кривой состава пик начала плавления сдвинут с 230°C на 250°C, а пик дегидратации – с 285 на 300°C. Увеличение температур плавления и дегидратации свидетельствует о взаимодействии компонентов состава с образованием новых связей, которые затрудняют деструкцию полимера при более низких температурах [8].

При анализе кривых ТГ и ДТГ крахмала и состава можно заключить, что взаимодействие крахмала и смолы происходит в незначительной степени.

Таким образом, взаимодействие ПААС происходит с поливиниловым спиртом с образованием простых эфирных связей и практически не происходит с крахмалом. Такая избирательность ПААС позволяет целена-

правленно влиять на водорастворимость поверхности бумаги, где преимущественно и накапливается ПВС при поверхностной проклейке. Полученные данные также дали нам возможность предположить направление реакции взаимодействия смолы с поливиниловым спиртом и крахмалом.

Возможное направление реакции взаимодействия смолы с поливиниловым спиртом приведено на рис. 3.

Сшивающее действие смолы на поливиниловый спирт должно приводить к увеличению вязкости последнего. Этот процесс является нежелательным, т. к. может привести к ухудшению реологических характеристик вплоть до потери текучести поливинилового спирта. Поэтому дополнительно были проведены исследования по влиянию сшивающего агента на вязкость поливинилового спирта. Определяли зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента. Концентрация ПВС составляла 5%. Вязкость определяли при помощи ротационного вискозиметра Реотест-2. Условия деформирования жидкости в ротационном вискозиметре аналогичны условиям нанесения полимерных покрытий на бумагу с помощью валиковых систем, к которым относится и клеильный пресс. Зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента приведена на рис. 4.

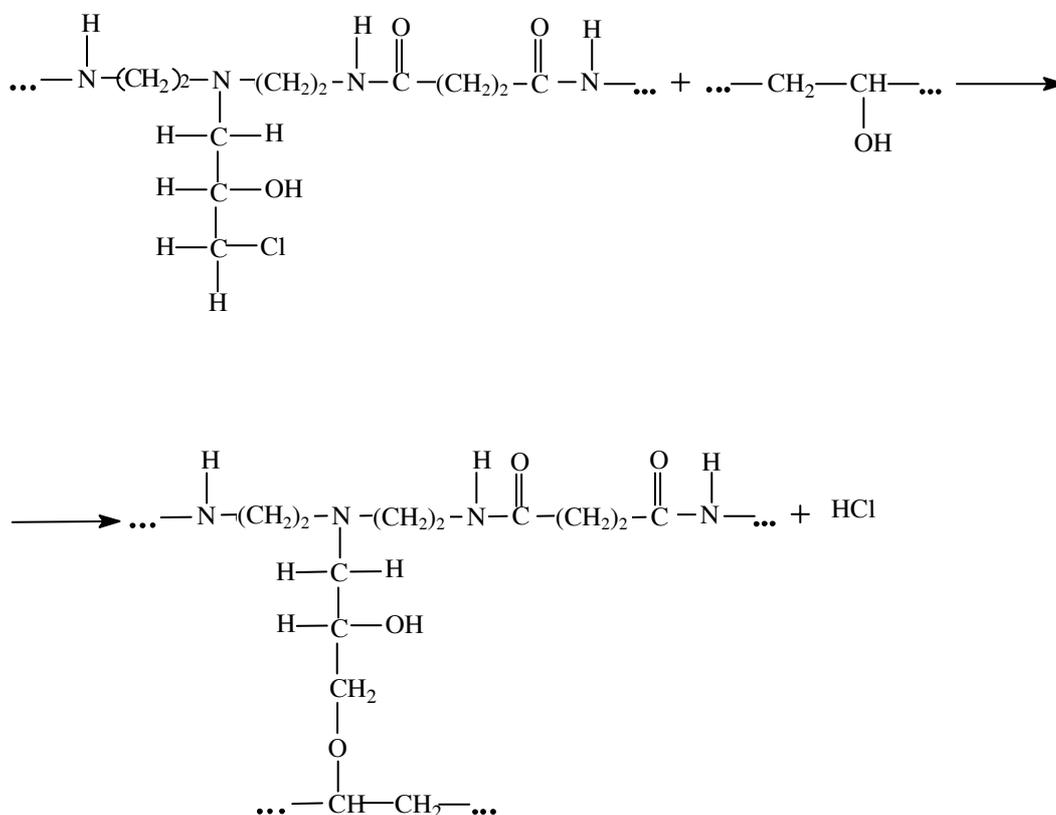


Рис. 3. Взаимодействие смолы с поливиниловым спиртом

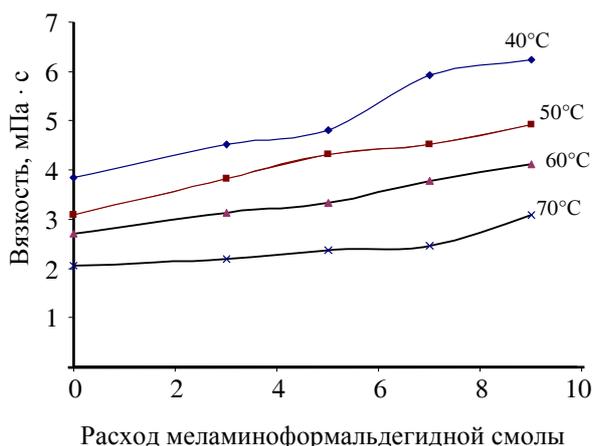


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от расхода сшивающего агента

Как видно из рис. 4, повышение температуры от 40 до 70°C ведет к падению вязкости от 4 до 2 мПа·с. При фиксированной температуре вязкость увеличивается, причем с увеличением температуры вязкость повышается менее интенсивно. Это говорит о том, что взаимодействие ПААС с ПВС происходит уже при температуре 40°C и с повышением температуры интенсивность взаимодействия увеличивается. Из рисунка также видно, что на показатель «вязкость» составов оказывает влияние два противоположно направленных процесса: с одной стороны, увеличение расхода ПААС ведет к увеличению количества связей между молекулами ПВС и ПААС и вязкость увеличивается; с другой стороны, с повышением температуры вязкость раствора высокомолекулярного полимера снижается. При этом чем больше образуется связей между молекулами ПВС, тем больше падает вязкость состава при увеличении температуры.

Состав используют в основном при температурах 50–60°C, при которых не наблюдается значительного повышения вязкости состава. Кроме того, поливиниловый спирт используется совместно с крахмалом (до 40% ПВС) и изменение вязкости самого состава практически не наблюдается.

Заключение. Исследование состава, содержащего в качестве сшивающего агента по-

лиаминамидную смолу, модифицированную эпихлоргидрином, показало, что она в большей степени взаимодействует с поливиниловым спиртом, чем с крахмалом, что подтверждается повышением температуры плавления состава, содержащего ПВС, с 230 до 250°C. При этом сшивающее действие минимально при температурах нанесения состава в диапазоне 40–70°C и практически не оказывает влияние на его вязкость. Основное взаимодействие происходит в процессе сушки бумаги с образованием простых эфирных связей, в результате чего улучшаются свойства бумаги. Впитываемость образцов бумаги снижается на 40%, гладкость повышается на 50%, а также происходит повышение их механической прочности в среднем на 15%.

Литература

1. Махотина, Л. Г. Современные тенденции поверхностной проклейки бумаги для офисной техники / Л. Г. Махотина, Н. Я. Рассказова, Э. Л. Аким // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – №№ 7–8. – С. 22–25.
2. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / ред. кол.: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 1974. – 1032 с.
3. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1998. – 440 с.
4. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-ть, 1970. – 695 с.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / под общ. ред. П. С. Осипова. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. И. Комаров [и др.]. – 423 с.
6. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
7. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
8. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: Мир, 1978. – 357 с.

Поступила 26.03.2010