

А. А. Пенкин, ассистент

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ, В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

Modification of calcium carbonate filler based on marble and chalk with solutions of cationic starches with degree of substitution 0,035–0,047 mol/mol and weight-average molar mass 615 690–1 089 400 g/mol was carried out. Particle size distribution of modified fillers estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties (ζ -potential) of fillers strength and printing properties of paper has been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to increasing its particle size and ζ -potential. This opportunity positively affect on filler retention strength and printing properties of paper incorporated therein. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

Введение. В настоящее время общий объем производства бумаги и картона превысил 370 млн. т, 42% из которых – бумага для печати. Ежегодный прирост потребления бумаги и картона в мире составляет 2,2% в год, при этом наиболее быстрыми темпами растет потребление бумаги для печати [1].

Одним из современных направлений развития технологии бумаги для печати является непрерывное увеличение в ее композиции доли минеральных наполнителей [2–4]. Так, за последние 20 лет среднее содержание наполнителей в бумаге возросло с 5,2 до 7,1% [3], т. е. в 1,4 раза. Это обусловлено двумя основными причинами: улучшением комплекса печатных, оптических и других свойств бумаги при использовании наполнителей и заменой части дорогостоящего целлюлозного волокна на более дешевое минеральное вещество.

Наибольшее распространение в производстве бумаги для печати получили карбонатные наполнители, на долю которых приходится 57% от общего объема наполнителей, применяемых в мировой бумажной промышленности.

Предприятия, выпускающие печатные виды бумаги, за рубежом используют, как правило, карбонатный наполнитель в виде мрамора, называемый мраморным кальцитом, который отличается высокой белизной (до 97%) и химической чистотой. В то же время предприятия Республики Беларусь в композиции бумаги для печати применяют карбонатный наполнитель в виде мела, обладающего низкими оптическими свойствами. Этим в значительной степени определяется недостаточно высокий уровень печатных свойств отечественной бумаги. Поэтому в качестве одного из объектов исследований был выбран мраморный кальцит, а традиционно применяемый мел использован для сравнения.

Для уменьшения негативного влияния наполнителей на показатели механической прочности, повышения его удержания и увеличения положительного действия на печатные свойства в мировой практике применяется ряд способов модифицирования наполнителя различными

полимерными веществами. Одним из наиболее перспективных модификаторов карбонатных наполнителей является нетоксичная, многофункциональная добавка – катионный крахмал, получающий все более широкое распространение в бумажной промышленности. Модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их использование в технологии бумаги для печати по имеющейся в нашем распоряжении информации ранее не изучалось. Оно будет иметь свои специфические особенности, обусловленные видом наполнителя и нейтральной средой бумажной массы.

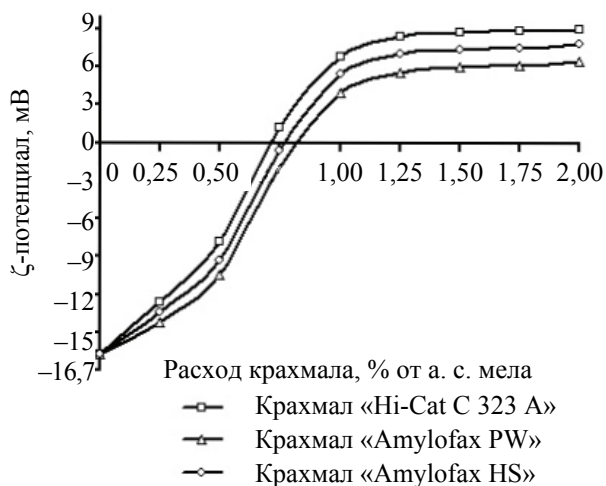
Основная часть. Цель работы – повышение физико-механических и печатных свойств бумаги и увеличение удержания в ее композиции карбонатных наполнителей в виде мела и мраморного кальцита, модифицированных катионным крахмалом.

В ходе исследований были применены характерные для бумажной промышленности катионные крахмалы: низкомолекулярный ($M_w = 615\,690$ г/моль) со степенью замещения 0,035 моль/моль (марки «Hi-Cat C 323 A») и высокомолекулярный ($M_w = 1\,089\,400$ г/моль) со степенью замещения 0,035 и 0,047 моль/моль (марок «Amylofax PW» и «Amylofax HS» соответственно). При этом значения среднемассовой молекулярной массы M_w использованных крахмалов были определены с помощью метода гель-хроматографии в НИИ физико-химических проблем БГУ, а данные о степенях замещения взяты из технических характеристик катионных крахмалов.

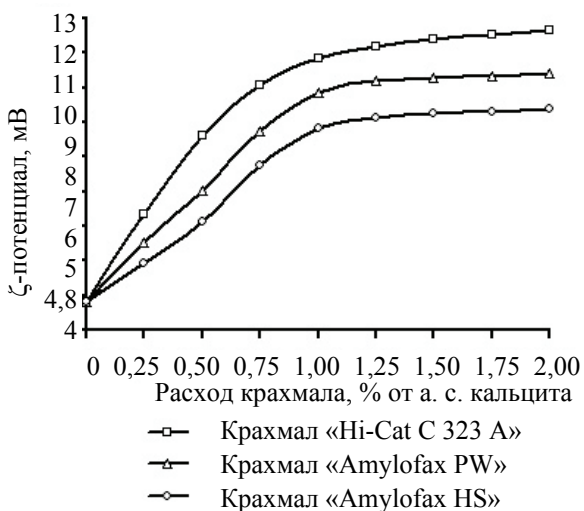
Модифицирующая обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом была направлена на получение их суспензий с частицами в виде положительно заряженных агрегатов – флокул. Предполагается, что такие флокулы будут обладать увеличенным удержанием в структуре бумаги и сообщат ей повышенные физико-механические и печатные свойства. О величине заряда и размерах образованных флокул свидетельствуют результаты проведенных исследований по изучению электрокинетических свойств

и гранулометрических характеристик карбонатных наполнителей до и после их обработки катионным крахмалом.

Исследования электрокинетических свойств карбонатных наполнителей выполнены с использованием установки микроэлектрофореза «Zetaphoremeter IV» (Франция) в ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси. На рис. 1 представлены результаты проведенных исследований.



а



б

Рис. 1. Изменение ζ -потенциала частиц карбонатных наполнителей под действием катионного крахмала: а – мел; б – мраморный кальцит

Из рис. 1 видно, что частицы суспензии мела в исходном состоянии обладают низким отрицательным значением ζ -потенциала ($-16,7$ мВ), а частицы мраморного кальцита имеют невысокий положительный заряд ($+4,8$ мВ). В то же время нами установлено, что ζ -потенциал целлюлозных волокон различных способов производства находится в пределах от $-8,3$ до $-5,7$ мВ. Этим

объясняется слабое электростатическое взаимодействие частиц немодифицированных наполнителей с целлюлозными волокнами в бумажной массе.

Анализ хода кривых показывает, что модифицирование суспензии мела катионными крахмалами вызывает перезарядку его частиц с $-16,7$ до $+9,0$ мВ, а мраморного кальцита – повышение их положительного ζ -потенциала с $+4,7$ до $+12,7$ мВ. Это приведет к усилению электростатического взаимодействия положительно заряженных частиц модифицированных наполнителей с отрицательно заряженными целлюлозными волокнами, что благоприятно отразится на их удержании в композиции бумаги и равномерности распределения по ее толщине.

Наиболее интенсивное увеличение ζ -потенциала частиц карбонатных наполнителей наблюдается при их обработке низкомолекулярным катионным крахмалом со степенью замещения $0,035$ моль/моль в интервале расходов $0-1\%$. При этом абсолютное значение ζ -потенциала частиц модифицированного мраморного кальцита выше, чем у мела ($+11,9$ мВ против $+6,9$ мВ), что позволяет характеризовать его как более предпочтительный по сравнению с мелом.

В работе [5] нами были представлены фотографии суспензий карбонатных наполнителей в исходном и обработанном катионным крахмалом виде, полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем свете. Представленные данные свидетельствуют о том, что обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом вызывает агрегацию частиц в их суспензиях, протекаемую в данном случае по механизму флокуляции [6, с. 107].

Для количественной оценки размеров флоккул карбонатных наполнителей, образованных под действием катионного крахмала, на рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения частиц суспензий мела и мраморного кальцита, полученные седиментационным методом. Седиментационный метод позволяет определить не действительные размеры частиц наполнителей, а рассчитать их эквивалентные радиусы: предельный (минимальный) – $r_{пр}$, наименее вероятный, отвечающий максимальному значению функции распределения F , – $r_{н}$ и максимальный – $r_{м}$. При этом кривые имеют непрерывный характер, а промежуточные точки разной формы нанесены на них для возможности сравнения различных катионных крахмалов. Концентрация суспензии исследуемых наполнителей составила 5% , расход катионных крахмалов – 1% от а. с. наполнителя. На осях абсцисс – радиус частиц r , ординат – значение функции распределения F .

Из рис. 2 видно, что обработка карбонатных наполнителей катионным крахмалом вызывает значительное увеличение гранулометрических

характеристик их суспензий. Так, наивероятнейший радиус частиц r_n мела увеличивается с 5,1 до 10,3–25,7 мкм (в 2–5 раз), мраморного кальцита – с 5,5 до 9,2–18,7 мкм (в 1,7–3,4 раза) в зависимости от вида используемого катионного крахмала.

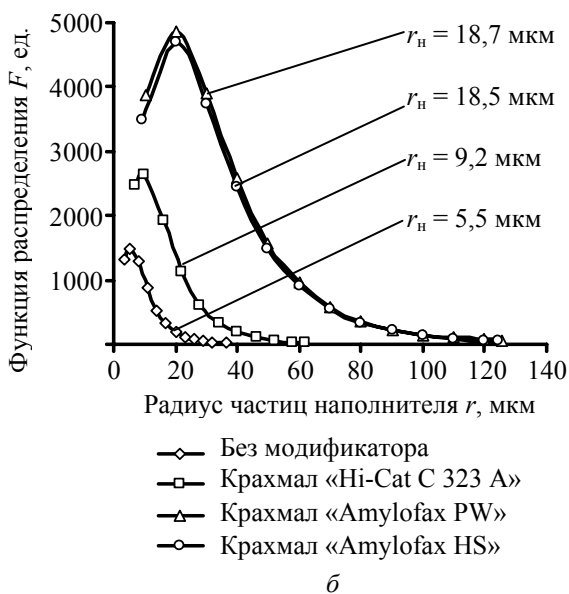
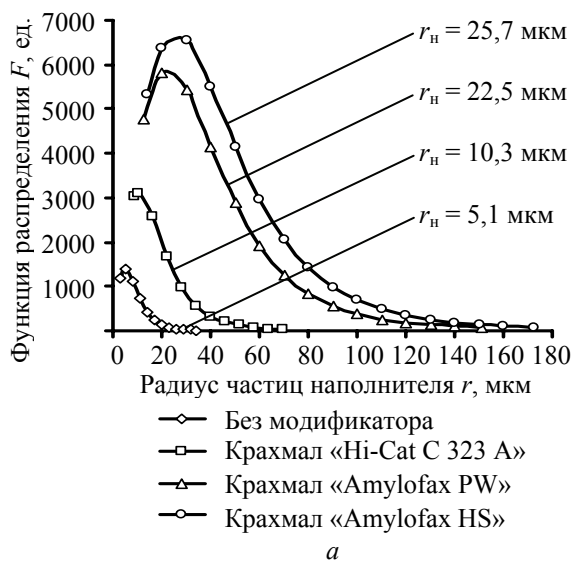


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц карбонатных наполнителей: а – мел; б – мраморный кальцит

Такие укрупненные частицы модифицированных наполнителей, как будет показано ниже, лучше задерживаются в структуре бумажного полотна при его формовании из волокнистой суспензии на сетке бумагоделательной машины, что благоприятно отразится на степени их удержания в бумаге. В то же время флокулированные частицы наполнителей будут в меньшей степени блокировать активную поверхность целлюлозных волокон, участвующую в образовании межволоконных водородных сил связи. Это будет способствовать повышению физико-механических показателей бумаги.

Дальнейшие исследования гранулометрических свойств карбонатных наполнителей показали, что при концентрации их суспензии 5–15% увеличение расхода низкомолекулярного катионного крахмала более 3–4%, а высокомолекулярного более 0,5% вызывает уменьшение размера флоккул наполнителей. При этом расход высокомолекулярного катионного крахмала в интервале 0–0,5% является недостаточным для эффективного повышения ζ -потенциала частиц модифицированных наполнителей. В то же время наиболее интенсивное увеличение гранулометрических характеристик мела и мраморного кальцита при использовании низкомолекулярного катионного крахмала наблюдается при расходах до 2%. Увеличение радиуса частиц мела и мраморного кальцита при этом расходе составляет 1,9–2,3 раза, однако уже при расходе катионного крахмала 1% оно достигает 1,7–2,0 раза. Это свидетельствует о том, что низкомолекулярный катионный крахмал проявляет максимальную флокулирующую и перезаряжающую способность при близких расходах (около 1%), которые делают его предпочтительным для модифицирования карбонатных наполнителей при их практическом использовании.

Для полноты характеристики карбонатных наполнителей в исходном и модифицированном катионным крахмалом виде были исследованы их оптические свойства – белизна и координаты цвета. Для этого использован спектрофотометр марки «Колир» (Украина). Координаты цвета наполнителей были определены в рекомендованной Международной комиссией по освещению (Commission Internationale de l'Eclairage) колориметрической системе CIE L a b [7, с. 30]. В этой системе L – яркость (содержание белого), a – содержание красного – зеленого; b – содержание желтого – синего цвета. Для модифицирования мела и мраморного кальцита применен низкомолекулярный катионный крахмал (марки «Hi-Cat C 323 A») с расходом 1%. Оптические свойства карбонатных наполнителей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптические свойства карбонатных наполнителей

Вид наполнителя	Оптические свойства			
	Белизна, %	Координаты цвета		
		L	a	b
Мел	80,05	94,04	1,5980	4,5870
Модифицированный мел	79,64	93,55	1,6945	4,7975
Мраморный кальцит	94,56	98,29	0,3788	0,7400
Модифицированный мраморный кальцит	93,12	96,79	0,5456	0,9451

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что модифицирование мела и мраморного кальцита

сопровождается незначительным уменьшением их белизны и яркости на 0,4–1,4% и увеличением координат цвета *a* и *b* на 0,1–0,2. Это не оказывает негативного влияния на оптические свойства бумаги, изготовленной с их использованием. При этом модифицированный мраморный кальцит обладает более высокой белизной (на 13,5%), яркостью (на 3,2) и более низкими значениями координат цвета *a* и *b* (на 1,15 и 3,85 соответственно).

Опытно-промышленные испытания по модифицированию карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применению проведены на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси применительно к бумаге для печати массой $(80 \pm 3) \text{ г/м}^2$. Расход катионного крахмала марки «Hi-Cat C 323 A» составил 1%. Результаты выполненных испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства опытно-промышленных образцов бумаги для печати

Вид наполнителя	Показатель бумаги			
	Белизна, %	Сопротивление излому, ч. д. п.	Зольность, %	Степень удержания, %
Мел	80,8	287	7,4	69,7
Модифицированный мел	81,7	321	8,6	82,3
Мраморный кальцит	80,5	149	6,2	55,6
Модифицированный мраморный кальцит	84,5	264	9,7	87,7

Заключение. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для

печати способствует повышению ее оптических и физико-механических свойств при одновременном увеличении степени удержания наполнителя и зольности бумаги.

Это позволяет рекомендовать модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом к внедрению в промышленное производство бумаги для печати.

Литература

1. Махотина, Л. Г. Современные тенденции в технологии бумаги для печати / Л. Г. Махотина // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2008. – № 3. – С. 52–55.

2. Brouwer, P. H. Paper performance and the increased use of fillers and pigments / P. H. Brouwer // Paper Technology. – 2003. – Vol. 44, № 9. – P. 27–40.

3. Fullstoffkaoline im wandel der papierherstellung / M. Lex [et al.] // Wochenblatt fur Papierfabrikation. – 2003. – Vol. 131, № 5. – P. 233–237.

4. Total starch concept for coated paper / P. H. Brouwer [et al.] // Wochenblatt fur Papierfabrikation. – 2002. – Vol. 130, № 16. – P. 1041–1051.

5. Опытно-промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 262–264.

6. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая российская энциклопедия, 1988–1998. – Т. 5 / Н. Зефирова (гл. ред.) [и др.]. – 1998. – 783 с.

7. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.