

А. А. Пенкин, ассистент; В. И. Темрук, ген. директор УП «Бумажная фабрика» Гознака;
Т. А. Снопкова, мл. науч. сотрудник; Т. С. Селиверстова, доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Solutions of cationic starches with degree of substitution in the range from 0,035 to 0,047 have been used for modification of ground calcium carbonate filler (chalk). Particle size distribution of modified calk estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties (ξ -potential) of chalk and printability of paper have been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to particle electrokinetic charge exchanging. This opportunity positively affect on chalk retention and printability of paper incorporated therein. A Mill trial of modification of chalk with cationic starch was carried out. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

Введение. Карбонатные наполнители являются неотъемлемой частью композиции бумаги для печати, изготавливаемой в нейтральной среде, и используются для обеспечения требуемых печатных свойств бумаги и снижения ее себестоимости.

Степень влияния наполнителя на печатные свойства бумаги определяется его содержанием в бумаге, количественно оцениваемым общепринятым показателем ее зольности, и не является однозначным. Так, например, увеличение содержания наполнителя в бумаге приводит к значительному улучшению ее оптических показателей (белизны, непрозрачности и др.) и в то же время вызывает существенное уменьшение структурно-механических показателей бумаги (разрывной длины, сопротивления излому и др.). В свою очередь, содержание наполнителя, определяемое его удержанием в волокнистой массе в процессе отлива бумажного полотна, во многом зависит от электрокинетических и гранулометрических свойств его суспензии. Известно, что удержание наполнителя протекает по двойственному механизму, состоящему из коллоидно-химической и механической составляющих. При этом электрокинетические свойства наполнителя отвечают за преобладание коллоидно-химического удержания, а гранулометрические характеристики – механического удержания [1]. Следовательно, для повышения общего удержания наполнителя необходимо создать условия, в которых частицы наполнителя будут обладать улучшенными как электрокинетическими, так и гранулометрическими свойствами. Наполнителем с улучшенными электрокинетическими свойствами может быть признан тот, частицы суспензии которого обладают положительным электрокинетическим потенциалом (ξ -потенциалом). Улучшение гранулометрических характеристик наполнителя подразумевает контролируемую агрегацию частиц за счет флокуляции его суспензии. Это позволит не только повысить удержание наполнителя, но и одновременно снизить его негативное влияние на структурно-

механические показатели бумаги за счет снижения его кроющей способности относительно целлюлозных волокон, отвечающих за формирование прочной структуры бумажного листа. Повышенное удержание наполнителя компенсирует некоторое снижение рассеивающей способности его частиц вследствие флокуляции и способствует значительному улучшению оптических показателей бумаги.

Основная часть. Эффективным способом улучшения свойств карбонатного наполнителя и связанного с ним повышения печатных свойств бумаги, как показано нами в работе [2], является модифицирование суспензии наполнителя раствором катионного крахмала.

Целью настоящей работы является исследование электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик суспензий карбонатного наполнителя в виде мела, модифицированного различными катионными крахмалами, и влияния модифицированного наполнителя на свойства бумаги для печати.

В ходе исследований были использованы следующие катионные крахмалы: Hi-Cat C 323 A (степень замещения – 0,035), Amylofax PW (степень замещения – 0,035), Amylofax HS (степень замещения – 0,047).

ξ -Потенциал частиц суспензии мела определен с помощью установки микроэлектрофореза «Zetaphoremeter IV» (Франция). Принцип работы установки основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца – Смолуховского рассчитывается величина ξ -потенциала.

Суспензии модифицированного мела готовили путем введения рассчитанного количества 1,0%-ного раствора катионного крахмала в суспензии исходного (немодифицированного) мела при постоянном перемешивании. Концентрация суспензий модифицированного мела составляла 15%. После приготовления суспензии выдерживали в течение 60 мин, затем перемешивали и разбавляли бидистиллированной водой до концентрации 0,025%.

В ходе эксперимента изменяли расход катионного крахмала при модифицировании мела от 0 до 2,00 % от а. с. мела и определяли ξ -потенциал его частиц.

На рис. 1 представлены графические зависимости изменения ξ -потенциала частиц мела при его модифицировании от вида и расхода катионного крахмала.

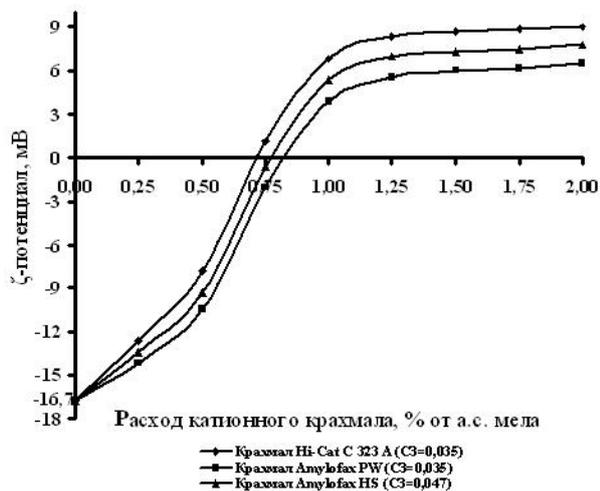


Рис. 1. Изменение ξ -потенциала частиц мела при его модифицировании

Как видно из рис. 1, частицы суспензии немодифицированного мела обладают низким отрицательным значением ξ -потенциала – $-6,7$ мВ, что можно объяснить следующим образом. При суспендировании карбонатных наполнителей в воде на границе раздела «твердое вещество – жидкость» происходят реакции растворения и гидролиза, анализ уравнений которых показывает, что ξ -потенциал частиц определяют ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} , которые могут свободно перемещаться из раствора к поверхности частиц и создавать двойной электрический слой на поверхности раздела фаз [3]. Кроме того, значительное влияние на величину ξ -потенциала природных карбонатных наполнителей оказывают поглощенные примеси, особенно ионы SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} [4]. Таким образом, возможными потенциалопределяющими ионами для частиц мела являются ионы CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

В работе [5] нами было установлено, что ξ -потенциал целлюлозных волокон, наиболее часто используемых в композиции бумаги для печати, составляет от $-5,74$ до $-8,27$ мВ. Поэтому наличие отрицательного ξ -потенциала частиц мела препятствует электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженным целлюлозным волокном в процессе отлива бумажного полотна и является причиной низкого удержания немодифицированного наполнителя в структуре бумаги.

Анализ хода кривых, представленных на рис. 1, показывает, что модифицирование суспензии мела катионным крахмалом, независимо от его вида, способствует перезарядке частиц наполнителя в интервале расходов крахмала от 0,50 до 1,00% от а. с. мела. Такое изменение электрокинетических свойств мела, на наш взгляд, благоприятно отразится на повышении его удержания в структуре бумаги за счет интенсивного электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным целлюлозным волокном. Увеличение расхода катионного крахмала до 2,00% способствует дальнейшему незначительному увеличению ξ -потенциала обоих наполнителей и может рассматриваться как нецелесообразное по экономическим соображениям.

Увеличение степени замещения катионных крахмалов одного сырьевого источника («Amylofax») с 0,035 до 0,047 способствует более интенсивному увеличению ξ -потенциала частиц мела. Это можно объяснить увеличением адсорбции катионного крахмала с повышением степени его замещения на отрицательно заряженных частицах мела вследствие электростатического притяжения. Катионные крахмалы, обладающие одинаковой степенью замещения, – Hi-Cat C 323 A и Amylofax PW – оказывают неравнозначное влияние на ξ -потенциал частиц суспензии мела. Вероятно, это связано с морфологическими особенностями сырьевого источника получения самих катионных крахмалов, в первую очередь с различным соотношением амилоза / амилопектин исходных крахмалов, поскольку известно [6], что оно наряду со степенью замещения является определяющим фактором адсорбции катионного крахмала, вызывающей последующее изменение электрокинетических свойств мела. Поскольку использование крахмала Hi-Cat C 323 A вызывает наибольшее увеличение ξ -потенциала частиц мела, его следует признать наиболее эффективным из использованных нами модификатором электрокинетических свойств наполнителя.

Результаты проведенных исследований по оценке однородности электрокинетических свойств суспензии мела при средних значениях, показанных на рис. 1, для наиболее характерной области их изменения представлены на рис. 2, 3. В качестве модификатора мела использован катионный крахмал Hi-Cat C 323 A.

Как видно из представленных на рис. 2 данных, суспензия мела содержит частицы, обладающие ξ -потенциалом, противоположным по знаку его среднему значению. Более того, он имеет широкое распределение значений ξ -потенциала частиц, при этом разница их максимального и минимального значений в абсолютном выражении составляет 68,6 мВ. Все это позволяет характеризовать мел как электрокинетически неоднородный и обуславливает его неоднозначное поведение в коллоидно-химическом взаимодействии с целлюлозным волокном.

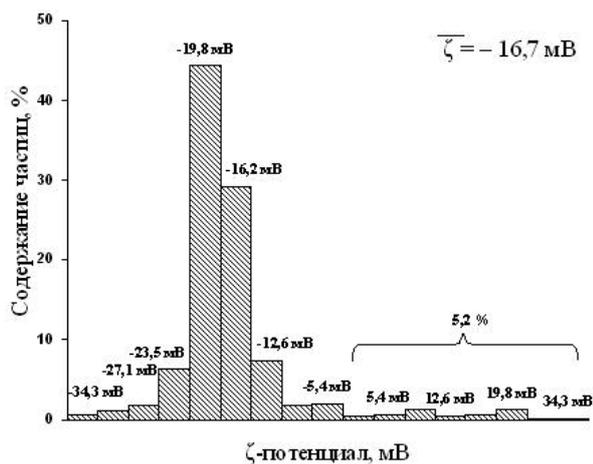
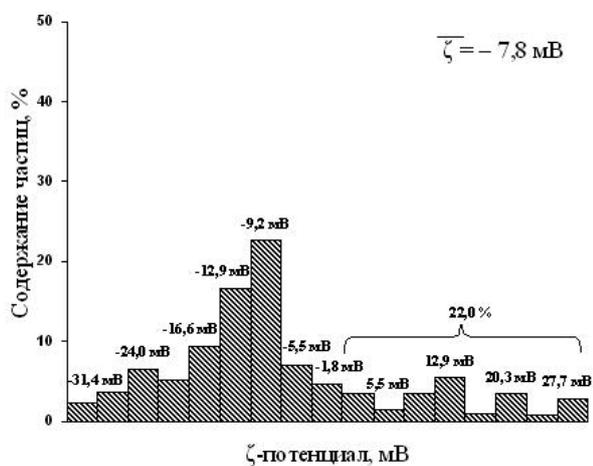
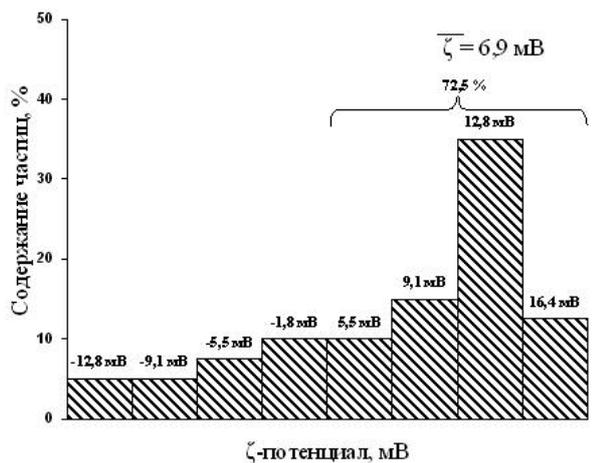


Рис. 2. Распределение ζ -потенциала частиц мела



a



б

Рис. 3. Распределение ζ -потенциала частиц модифицированного мела при расходе катионного крахмала:
a – 0,50%; *б* – 1,00%

Из рис. 3 видно, что модифицирование мела вызывает значительное увеличение содержания

его частиц, обладающих положительными значениями ζ -потенциала, при этом повышенные расходы катионного крахмала до 1,00% способствует увеличению их содержания с 5,2 до 72,5% и практически полностью исключает наличие сильно отрицательных частиц с ζ -потенциалом от $-34,3$ до $-12,8$ мВ, присутствующих в исходном меле в подавляющем количестве – до 91%.

Анализ диаграмм распределения ζ -потенциала частиц модифицированного мела показывает более чем двукратное уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями ζ -потенциала их частиц – с 68,6 до 29,2 мВ, что свидетельствует о значительном повышении однородности электрокинетических свойств суспензии мела за счет его модифицирования катионным крахмалом.

Гранулометрические характеристики суспензий мела определены седиментационным методом, который позволяет найти не действительные размеры частиц, а их эффективные радиусы, рассчитанные по формуле Стокса для осаждения частиц в гравитационном поле. Найдены предельный (минимальный) r_{np} , наивероятнейший, отвечающий максимальному значению функции распределения F , r_n и максимальный r_m радиусы частиц, а также радиусы частиц с массовым содержанием в суспензии 25, 50, 75% – $r_{25\%}$, $r_{50\%}$, $r_{75\%}$ соответственно.

На рис. 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц мела в исходном и модифицированном виде при концентрации суспензии при модифицировании 15%, расходе катионного крахмала 1%. На осях: абсцисс – радиус частиц, ординат – значение функции распределения F .

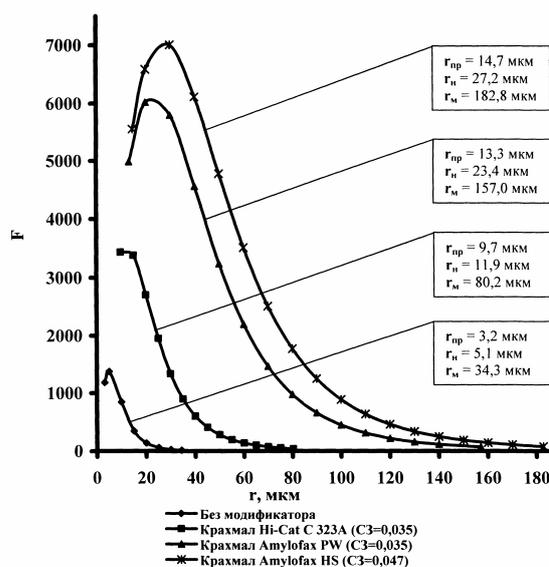


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц мела в исходном и модифицированном виде

Как видно из рис. 4, модифицирование мела вызывает значительное увеличение гранулометрических характеристик его суспензий. При этом размер частиц суспензии мела, модифицированного крахмалом Hi-Cat C 323 A, приблизительно в 2 раза меньше размера частиц, образованных при использовании крахмалов серии «Amylofax», что является предпочтительным, поскольку излишне увеличенный размер частиц наполнителя может стать причиной макронеоднородностей в структуре бумаги и вызванного этим ухудшения ее печатных свойств [7].

В табл. 1 представлены гранулометрические характеристики суспензии мела, модифицированного катионными крахмалами различной

степени замещения, но одного сырьевого источника. Как видно из табл. 1, независимо от концентрации суспензии мела с увеличением степени замещения крахмала наблюдается увеличение его гранулометрических характеристик, что можно объяснить увеличением адсорбции катионного крахмала с повышением степени его замещения на отрицательно заряженных частицах мела вследствие электростатического притяжения. Таким образом, регулируемое увеличение гранулометрических характеристик мела за счет подбора вида катионного крахмала и условий его модифицирования позволит увеличить удержание наполнителя в бумаге и улучшить ее печатные свойства.

Таблица 1

Гранулометрические характеристики суспензии мела, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения

Степень замещения крахмала	Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
		r_{np} , мкм	r_n , мкм	r_m , мкм	$r_{25\%}$, мкм	$r_{50\%}$, мкм	$r_{75\%}$, мкм
Концентрация суспензии мела при модифицировании – 5%							
–	–	3,2	5,1	34,3	6,1	8,0	12,5
0,035	0,5	17,9	24,3	163,3	28,8	41,0	60,0
	1,0	12,7	22,5	150,9	24,0	35,7	53,4
	2,0	9,1	20,7	139,1	20,7	31,8	48,1
0,047	0,5	19,3	27,8	186,7	32,1	46,2	68,0
	1,0	14,1	25,7	172,9	27,3	40,6	60,8
	2,0	10,2	23,2	156,2	23,2	35,6	54,0
Концентрация суспензии мела при модифицировании – 15%							
–	–	3,2	5,1	34,3	6,1	8,0	12,5
0,035	0,5	18,2	25,6	172,2	29,8	42,8	62,9
	1,0	13,3	23,4	157,0	25,1	37,2	55,6
	2,0	10,3	21,5	144,3	21,9	33,3	50,2
0,047	0,5	20,2	29,1	192,3	33,6	48,3	71,1
	1,0	14,7	27,2	182,8	28,7	42,9	64,4
	2,0	11,8	24,5	164,5	25,0	38,0	57,3

Таблица 2

Результаты опытно-промышленных испытаний по модифицированию мела различными катионными крахмалами

Показатель	Варианты наполнителя			
	Контрольный	Опытный № 1	Опытный № 2	Опытный № 3
Белизна, %	80,6	81,7	80,8	81,0
Непрозрачность, %	90,0	91,4	90,3	90,6
Разрывная длина, км				
в машинном направлении	5,6	6,2	5,9	5,9
в поперечном направлении	2,9	3,2	3,1	3,0
Соппротивление излому, ч. д. п.	241	321	265	260
Соппротивление раздиранию, мН	470	520	460	440
Степень проклейки, мм	2,0	2,0	2,0	2,0
Линейная деформация, %	2,8	2,7	2,8	2,8
Зольность, %	7,0	8,6	7,8	8,5
Удержание мела, %	70,5	82,3	79,5	81,5

Опытно-промышленные испытания по модифицированию мела различными катионными крахмалами проведены в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси применительно к бумаге для печати массой $1 \text{ м}^2 (80 \pm 3) \text{ г}$. Изготовление бумаги по контрольному варианту включало использование мела в немодифицированном виде. Изготовление бумаги по опытным вариантам № 1, 2, 3 включало использование мела, модифицированного катионными крахмалами Hi-Cat C 323 A, Amylofax PW, Amylofax HS соответственно. Расход всех катионных крахмалов составил 1% от а. с. мела.

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным модификатором мела из использованных нами является крахмал Hi-Cat C 323 A, который способствует увеличению удержания мела на 11,8%, зольности бумаги на 1,6%, белизны и непрозрачности бумаги на 1,1 и 1,4% соответственно, а также повышению сопротивления излому с 241 до 321, сопротивления раздираю с 470 до 520 мН и разрывной длины с 5,6 до 6,2 км. Модифицирование мела крахмалами «Amylofax» хотя и приводит к увеличению зольности бумаги, но не вызывает связанного с этим улучшения ее оптических показателей. Это подтверждает высказанное ранее предположение о негативном влиянии чрезмерно увеличенного размера частиц наполнителя на оптические показатели бумаги.

Заключение. Модифицирование карбонатного наполнителя в виде мела растворами различных катионных крахмалов приводит к существенному улучшению его электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик, выраженному в перезарядке частиц суспензии наполнителя и контролируемом увеличении их размера. Это способствует повышению удержания наполнителя в структуре бумаги, увеличению ее зольности, белизны и непрозрачности при одновременном улучшении структурно-механи-

ческих показателей. Степень положительного влияния модифицированного наполнителя на свойства бумаги зависит от свойств используемого катионного крахмала и условий проведения процесса модифицирования наполнителя.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
2. 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.
3. The influence of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} and La^{3+} on the ξ potential and the yield stress of calcite dispersions / R. Nystrom [et al.] // Journal of colloid and interface Science. – 2001. – Vol. 242. – P. 259–263.
4. Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking / Houbin Li [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 242. – P. 1–8.
5. Использование мраморного кальцита в качестве наполнителя в производстве бумаги для печати / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 265–267.
6. Cationic starches of high degree of functionalization: 12. Modification of cellulose fibers toward high filler technology in papermaking / S. Bratskaya [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 2006. – Vol. 45, № 22. – P. 7374–7379.
7. Смолин, А. С. Макроструктура бумаги – измерение, формирование влияние / А. С. Смолин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 7–8. – С. 26–28.