

### ВЛИЯНИЕ МРАМОРНОГО КАЛЬЦИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ, НА ПЕЧАТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ

Modification of calcium carbonate filler (marble) with solutions of cationic starches with degree of substitution 0,035–0,047 was carried out. Particle size distribution of modified filler estimated by using the sedimentation method as well as electrokinetic properties ( $\xi$ -potential) of filler and printability of paper have been investigated. A key finding of this research is that the filler modification allow to increasing  $\xi$ -potential of its particle from +4,8 to +12,7 mV. This opportunity positively affect on filler retention and printability of paper incorporated therein. A Mill trial of modification of marble filler with cationic starch in production of printing grade of paper with 80 g/m<sup>2</sup> on fourdriner paper machine was carried out. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability.

**Введение.** Потребление карбонатных наполнителей для бумаги, согласно данным Комиссии Европейского экономического сообщества за 2006 г. [1], составляет 57% от общего объема наполнителей, используемых мировой бумажной промышленностью, причем более 2/3 от этого количества приходится на долю природных карбонатных наполнителей. Доминирующее положение карбонатных наполнителей, и в частности природных, в первую очередь связано с переходом производства бумаги от кислого к нейтральному и слабощелочному способам изготовления, которые позволяют использовать разлагающийся в кислой среде карбонат кальция [2], а также обусловлено рядом факторов, таких как придание бумаге улучшенных печатных свойств, белизны и непрозрачности по сравнению с каолином и тальком при значительно меньших затратах [3].

Существуют три разновидности горных пород, используемых в качестве исходного сырья в производстве природных карбонатных наполнителей: мел, известняк, мрамор [4]. Предприятия бумажной промышленности Республики Беларусь, выпускающие печатные виды бумаги, используют, как правило, карбонатные наполнители в виде мела. Однако применение мела имеет определенные ограничения в производстве высококачественных бумаг без оптического отбеливателя, связанные, в первую очередь, с его низкой белизной – 79–81%. Поэтому в производстве таких бумаг перспектива использования карбонатного наполнителя в виде мраморного кальцита, обладающего высокой белизной – до 97% и хорошими цветовыми характеристиками, приобретает высокую значимость.

Введение мраморного кальцита, как и любого другого наполнителя, в композицию бумаги, несмотря на положительное влияние на ее оптические показатели, имеет существенный недостаток, выраженный в заметном снижении механической прочности бумаги и степени ее проклейки. Кроме этого стоимость мраморного кальцита, отличающегося высокой дисперсностью, более чем в два раза выше, чем у исполь-

зуемого мела, но все-таки значительно ниже стоимости целлюлозы. Поэтому достижение высокого удержания мраморного кальцита в композиции бумаги является актуальной задачей его использования, решение которой позволит одновременно повысить положительное влияние мраморного кальцита на печатные свойства бумаги и снизить ее себестоимость.

Одним из эффективных способов устранения указанных недостатков, как показано нами ранее в работе [5], является модифицирование наполнителя путем предварительной обработки его суспензий растворами катионного крахмала, что вызывает улучшение электрокинетических и гранулометрических свойств наполнителя и тем самым способствует повышению печатных свойств бумаги.

**Основная часть.** Цель работы – повышение печатных свойств бумаги за счет модифицирования наполнителя в виде мраморного кальцита растворами катионных крахмалов.

Для достижения поставленной цели были исследованы электрокинетические и гранулометрические свойства суспензий модифицированного мраморного кальцита, проведена апробация технологии модифицирования кальцита в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси.

При использовании карбонатных наполнителей коллоидно-химические явления, наблюдаемые в такой сложной гетерогенной системе, как бумажная масса, оказывают существенное влияние на протекание всех процессов при отливе бумажного полотна в мокрой части БДМ [6]. Так, удержание карбонатных наполнителей в бумаге в значительной степени обусловлено коллоидным взаимодействием частиц наполнителя с поверхностью целлюлозных волокон [7]. Интенсивность такого взаимодействия определяется электрокинетическими свойствами частиц, участвующих в нем, прежде всего знаком и величиной электрокинетического потенциала ( $\xi$ -потенциала). Наличие разноименных значений  $\xi$ -потенциала целлюлозных волокон и частиц наполнителя способствует их электроста-

тическому взаимодействию с фиксацией последних в структуре бумажного полотна, приводящей к значительному повышению удержания наполнителя в бумаге [8].

Для определения  $\xi$ -потенциала частиц суспензии мраморного кальцита была использована установка микроэлектрофореза «Zetaphometer IV» (Франция). Принцип работы установки основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой по уравнению Гельмгольца – Смолуховского рассчитывается величина  $\xi$ -потенциала.

Суспензии модифицированного кальцита приготавливали путем введения рассчитанного количества 1,0%-ного раствора катионного крахмала в суспензии исходного (немодифицированного) кальцита при постоянном перемешивании. Концентрация суспензий модифицированного кальцита составляла 15,0%. 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 кальцита от 0 до 2,00% от а. с. кальцита и определяли  $\xi$ -потенциал его частиц.

На рис. 1 представлены графические зависимости изменения  $\xi$ -потенциала частиц мраморного кальцита при его модифицировании от вида и расхода катионного крахмала.

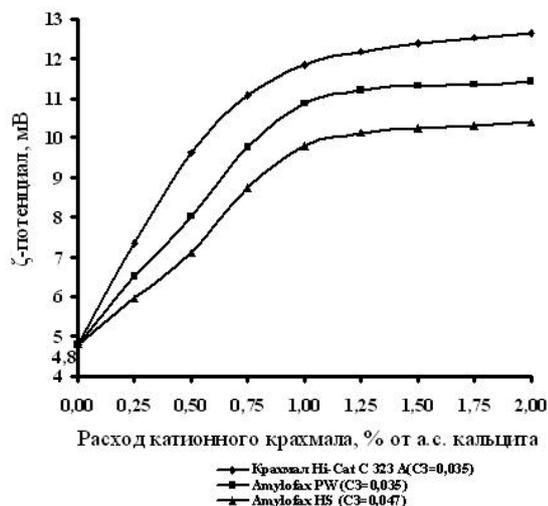


Рис. 1. Изменение  $\xi$ -потенциала частиц мраморного кальцита при его модифицировании

Из рис. 1 видно, что модифицирование суспензии мраморного кальцита способствует значительному повышению положительного  $\xi$ -потенциала его частиц, что, на наш взгляд, благоприятно отразится на повышении удержания кальцита в структуре бумаги за счет более интенсивного электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным целлюлозным волокном. Анализ хода кривых показыва-

ет, что наиболее интенсивное увеличение  $\xi$ -потенциала частиц кальцита наблюдается при расходе катионного крахмала до 1,00%. Дальнейшее увеличение его расхода до 2,00% способствует незначительному увеличению  $\xi$ -потенциала частиц кальцита и может рассматриваться как нецелесообразное по экономическим соображениям.

Увеличение степени замещения катионных крахмалов одного сырьевого источника («Amylofax») с 0,035 до 0,047 моль/моль вызывает менее интенсивное увеличение  $\xi$ -потенциала частиц кальцита. Это можно объяснить затруднением адсорбции катионного крахмала с увеличением степени его замещения на положительно заряженных частицах кальцита вследствие электростатического отталкивания.

Катионные крахмалы, обладающие одинаковой степенью замещения (0,035), – Hi-Cat C 323 A и Amylofax PW – оказывают неравнозначное влияние на  $\xi$ -потенциал частиц обоих карбонатных наполнителей. Вероятно, это связано с морфологическими особенностями сырьевого источника получения самих катионных крахмалов, в первую очередь с различным соотношением амилоза / амилопектин исходных крахмалов, поскольку известно [9], что оно наряду со степенью замещения является важным фактором адсорбции катионного крахмала, вызывающей последующее изменение электрокинетических свойств мраморного кальцита. Поскольку использование крахмала Hi-Cat C 323 A вызывает наибольшее увеличение  $\xi$ -потенциала частиц мраморного кальцита, его следует признать наиболее эффективным из использованных нами модификатором электрокинетических свойств наполнителя.

На рис. 2, 3 представлены диаграммы распределения значений  $\xi$ -потенциала частиц мраморного кальцита в исходном и модифицированном катионным крахмалом Hi-Cat C 323 A виде соответственно.

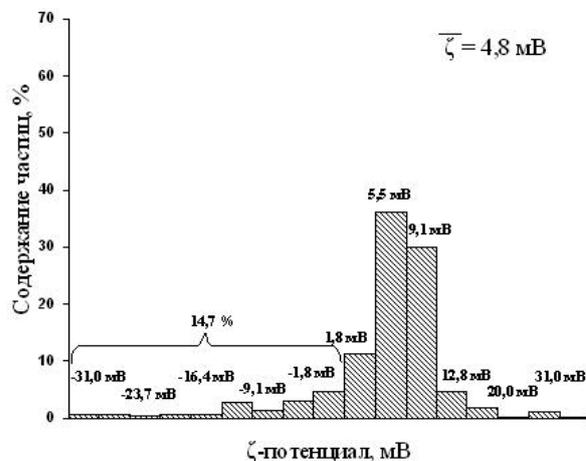
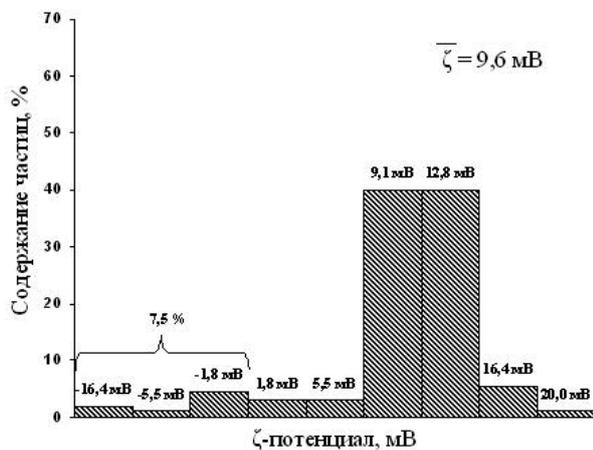
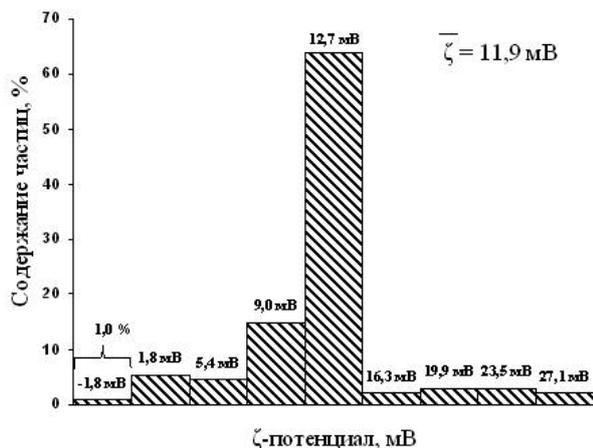


Рис. 2. Распределение  $\xi$ -потенциала частиц мраморного кальцита

Как видно из представленных на рис. 2 данных, мраморный кальцит содержит частицы, обладающие  $\zeta$ -потенциалом, противоположным по знаку его среднему значению. Более того, он имеет широкое распределение значений  $\zeta$ -потенциала частиц, при этом разница их максимального и минимального значений в абсолютном выражении составляет 62,0 мВ.



а



б

Рис. 3. Распределение  $\zeta$ -потенциала частиц модифицированного мраморного кальцита при расходе катионного крахмала: а – 0,50%; б – 1,00%

Все это позволяет характеризовать мраморный кальцит как электрокинетически неоднородный и обуславливает его неоднозначное поведение в коллоидно-химическом взаимодействии с целлюлозным волокном.

Как видно из рис. 3, модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом значительно сокращает содержание в нем отрицательно заряженных частиц. Так, повышение расхода катионного крахмала до 1,00% способствует уменьшению их содержания с 14,7 до 1,0%. При этом наблюдается не толь-

ко практически полное исключение сильноотрицательных частиц с  $\zeta$ -потенциалом от  $-31,0$  до  $-9,1$  мВ, но и повышение  $\zeta$ -потенциала положительно заряженных частиц.

Анализ диаграмм распределения  $\zeta$ -потенциала частиц модифицированного кальцита показывает более чем двукратное уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями  $\zeta$ -потенциала их частиц с 62,0 до 28,9 мВ, что свидетельствует о значительном повышении однородности электрокинетических свойств кальцита за счет его модифицирования.

Гранулометрические характеристики наполнителя, оказывающие значительное влияние как на удержание наполнителя в структуре бумаги, так и на показатели ее качества, определены седиментационным методом, который позволяет узнать не действительные размеры частиц, а их эффективные радиусы, рассчитанные по формуле Стокса для осаждения частиц в гравитационном поле. Найден предельный (минимальный)  $r_{пр}$ , 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 мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде при концентрации суспензии при модифицировании 15%, расходе катионного крахмала 1%. На осях: абсцисс – радиус частиц, ординат – значение функции распределения  $F$ .

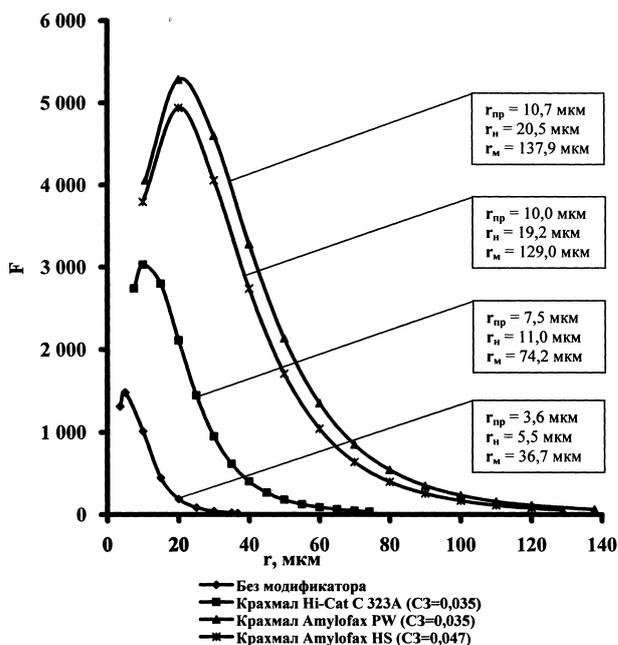


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде

Как видно из рис. 4, модифицирование мраморного кальцита вызывает значительное увеличение гранулометрических характеристик его суспензий. При этом размер частиц суспензии кальцита, 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 [10].

В табл. 1 представлены гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом Hi-Cat C 323 A при различных расходах и концентрации суспензии.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации суспензии кальцита при модифицировании наблюдается увеличение радиуса его частиц. Это объясняется тем, что если макромолекула полиэлектролита, в данном случае – катионного крахмала, адсорбирована на одной частице, то вероятность адсорбции ее другой частью на второй частице дисперсной фазы тем больше, чем больше доля свободной поверхности, определяемая концентрацией частиц в системе [11]. Установлено, что независимо от концентрации суспензии кальцита увеличение расхода катионного крахмала при его модифицировании более 4,0%, вызывает уменьшение гранулометрических характеристик суспензии кальцита. Вероятно, что при расходе, большем 4,0%, происходит перена-

сыщение поверхности его частиц модифицирующим агентом, что затрудняет реализацию мостикового механизма флокуляции, поскольку известно, что он наиболее эффективен при 50%-ном покрытии площади дисперсной фазы адсорбированным полимером [12].

В табл. 2 представлены гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения (0,035 и 0,045), но одного сырьевого источника.

Как видно из табл. 2, независимо от концентрации суспензии кальцита с увеличением степени замещения крахмала наблюдается менее интенсивное увеличение его гранулометрических характеристик, что можно объяснить затруднением адсорбции катионного крахмала с увеличением степени его замещения на положительно заряженных частицах кальцита вследствие электростатического отталкивания.

Таким образом, регулируемое увеличение гранулометрических характеристик мраморного кальцита за счет подбора вида катионного крахмала и условий его модифицирования позволит увеличить удержание наполнителя в бумаге и улучшить ее печатные свойства.

Опытно-промышленные испытания по модифицированию мраморного кальцита катионным крахмалом марки Hi-Cat C 323 A были проведены в производственных условиях ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси при изготовлении бумаги для печати массой 1 м<sup>2</sup> (80 ± 3) г. Расход катионного крахмала составил 1,0% от а. с. кальцита.

Таблица 1

**Гранулометрические характеристики  
суспензии мраморного кальцита, модифицированного  
при различной концентрации и расходах катионного крахмала**

Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
	$r_{пр}$ , мкм	$r_{н2}$ , мкм	$r_{м}$ , мкм	$r_{25\%}$ , мкм	$r_{50\%}$ , мкм	$r_{75\%}$ , мкм
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 5%						
–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,5	6,4	7,7	51,8	9,6	13,5	19,5
1,0	6,9	9,2	62,0	11,0	15,6	22,9
2,0	7,5	10,7	72,1	12,4	17,9	26,3
4,0	7,9	11,8	79,0	13,4	19,4	28,6
5,0	6,6	8,9	59,9	10,6	15,1	22,1
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 15%						
–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,5	6,9	8,7	58,6	10,7	15,0	21,9
1,0	7,5	11,0	74,2	12,7	18,0	26,3
2,0	8,0	13,3	89,4	14,6	21,4	31,9
4,0	8,4	14,4	97,0	15,6	23,1	34,5
5,0	7,0	10,2	68,4	11,7	16,9	24,9

В табл. 3 представлены результаты испытаний печатных свойств опытно-промышленных образцов бумаги, изготовленных с использованием в качестве наполнителя мраморного кальцита в исходном и модифицированном виде.

Показатели оптической плотности оттиска, воспроизведения шрифтов, выделяющей способности образцов бумаги определены путем анализа оттиска, нанесенного на них офсетным способом

печати с помощью специальной печатной формы. Выделяющая способность и воспроизведение шрифтов характеризуют минимальную воспроизводимую бумагой при печати толщину безразрывной линии и размер шрифта соответственно. При этом использована различная гарнитура шрифта в порядке его усложнения: «Arial» – простой шрифт без засечек, «Times» – с засечками, «Script» – наклонный, относящийся к арт-шрифтам.

Таблица 2

**Гранулометрические характеристики суспензии мраморного кальцита, модифицированного катионными крахмалами различной степени замещения**

Степень замещения крахмала	Расход крахмала, %	Гранулометрические характеристики					
		$r_{пр}$ , мкм	$r_{н}$ , мкм	$r_{м}$ , мкм	$r_{25\%}$ , мкм	$r_{50\%}$ , мкм	$r_{75\%}$ , мкм
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 5%							
–	–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,035	0,5	13,5	22,4	150,7	24,5	36,1	53,7
	1,0	10,3	18,7	125,7	19,8	29,6	44,3
	2,0	8,4	17,0	114,1	17,5	26,4	39,8
0,047	0,5	13,1	21,8	146,4	23,8	35,1	52,2
	1,0	9,1	18,5	124,6	19,0	28,9	43,5
	2,0	6,5	16,5	110,7	16,1	25,0	38,1
Концентрация суспензии кальцита при модифицировании – 15%							
–	–	3,6	5,5	36,7	6,4	9,1	13,7
0,035	0,5	14,4	23,0	154,4	25,5	37,3	55,4
	1,0	10,7	20,5	137,9	21,4	32,2	48,4
	2,0	8,8	19,0	127,8	19,2	29,4	44,4
0,047	0,5	14,0	22,3	149,8	24,7	36,2	53,7
	1,0	10,0	19,2	129,0	20,0	30,1	45,3
	2,0	7,4	17,2	115,4	17,1	26,3	39,8

Таблица 3

**Печатные свойства опытно-промышленных образцов бумаги \***

Показатель		Немодифицированный кальцит	Модифицированный кальцит
Белизна, %		81,0	85,0
Оптическая плотность оттиска, Б		1,27	1,43
Разрешающая способность, мкм		58	51
Выделяющая способность, мкм	Позитив	10	10
	Негатив	27	20
Воспроизведение шрифтов, пт	Позитив	Arial	0,8
		Times	0,9
		Script	1,2
	Негатив	Arial	1,0
		Times	1,1
		Script	1,3

\* Печатные свойства опытно-промышленных образцов бумаги исследованы совместно с ас. О. А. Новосельской.

Как видно из табл. 3, модифицирование мраморного кальцита приводит к существенному улучшению всех представленных показателей, характеризующих печатные свойства бумаги, особенно сильно это проявляется в увеличении ее белизны – с 81,0 до 85,0% и оптической плотности оттиска – с 1,27 до 1,43 Б.

**Заключение.** Результаты исследований электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик суспензий мраморного кальцита показывают, что его модифицирование раствором катионного крахмала приводит к значительному повышению  $\xi$ -потенциала его частиц и более чем двукратному увеличению их радиуса. Присутствие таких укрупненных, положительно заряженных частиц наполнителя в бумажной массе, как показали результаты проведенных опытно-промышленных испытаний, способствует существенному улучшению печатных свойств бумаги. Это позволяет рекомендовать модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом к внедрению в производство бумаги для печати.

#### Литература

1. Regulation No 139/2004 merger procedure: Decision on Case No COMP/M.3796 – OMYA/HUBER PCC of Commission of the European communities, Article 8 accepted 19.07.2006: public version. – Brussel, 2006. – 125 p.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.
3. Ruck, Heinz. Die Dienstag-Sitzungen uber Papierrohstoffe: Baden-Baden verzeichnete einen steigenden Zuspruch bur Zellcheming-EXPO. Teil IV / Heinz Ruck // Allgemeine Papier-Rundschau. – 1999. – Vol. 123, № 50–51. – P. 1161–1163.
4. Лауфманн, М. Производство бумаги без содержания древесной массы в щелочной среде с применением измельченного природного карбоната кальция / М. Лауфманн // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 11–12. – С. 22–29.
5. Опытнo-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. Effect of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps / Nishi K. Bhardwaj [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 246. – P. 121–125.
7. Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibers / Nishi K. Bhardwaj [et al.] // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Vol. 260. – P. 245–250.
8. Самсонова, Т. В. Повышение прочности бумаги с наполнителем регулируемым взаимодействием целлюлозных волокон и каолина: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Т. В. Самсонова; ЛТА им. Кирова. – Л., 1986. – 20 с.
9. 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.
10. Смолин, А. С. Макроструктура бумаги – измерение, формирование влияние / А. С. Смолин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 7–8. – С. 26–28.
11. Формирование флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 368–373.
12. Adsorbition and flocculation of cationic polyacrylamide and colloidal silica-kinetic aspect / L. Wagberg [et al.] // Internationale papierwirtschaft. – 2002. – Vol. 12. – P. 46–50.