

В. И. Темрук, докторант, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ ДОКУМЕНТОВ

Herewith are located the differences of technology of production paper for documents from technology of a printing paper of mass kinds. Results of arches on composition development, paper filling with marble tiff, modified cationic starch and surface gluing with fermented starch with the waterproof additive and solution of oxidised starch – polyvinyl spirit are given.

Введение. Тема производства бумаги для печати документов в Беларуси стала актуальной с 1991 г., после обретения республикой суверенитета.

В 1992 г. в Беларуси был создан Комитет государственных знаков при Совете Министров. Одной из основных задач Гознака являлась организация производства бланков строгой отчетности для нужд республики. Причем такое производство должно было быть основано на максимальном применении средств защиты, изготовленных в Беларуси. Бумага для печати документов является основным средством защиты БСО и поэтому на бумажной фабрике в г. Борисове было налажено ее производство.

Основная часть. Рассмотрим жизненный цикл бумаги для печати документов (рис. 1) и определим особые, отличающиеся от требований к бумаге для печати массовых видов, требования к ней.

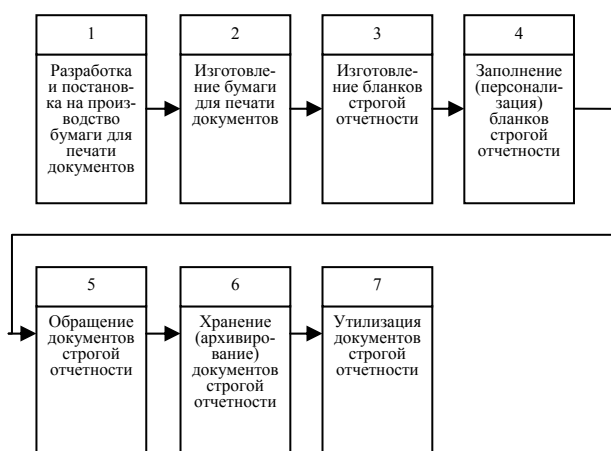


Рис. 1. Жизненный цикл бумаги для печати документов

Как видно из рис. 1, у бумаги для печати документов имеется как минимум 5 этапов потребителей (3–7), и каждый из них выдвигает свои особые, зачастую противоречивые требования. Дополнительно при формировании потребительских свойств бумаги для печати документов необходимо учитывать требования к ней, сформулированные в стандартах «Ценные бумаги и документы» [1] и «Бумага для бланков ценных бумаг и документов» [2]. Это требования по защите бумаги, а именно:

– бумага не должна содержать оптических отбеливателей;

– бумага должна содержать защитные волокна или другие включения, контролируемые в видимой или других областях спектра;

– бумага Д-1, Д-2, Д-3 должна иметь водяные знаки;

– бумага должна запечатываться несколькими видами печати (от двух до пяти и более).

Рассмотрение этапов жизненного цикла позволило выделить следующие отличия технологии бумаги для печати документов, сгруппированные по стадиям ее производства:

– высокие значения физико-механических показателей бумаги при необходимости использования для ее отлива и формования водяного знака бумажной массы жирного помола и максимально однородного фракционного состава;

– ограничение по зольности (контрастность водяного знака снижается при повышении зольности, падают прочностные показатели) и обеспечение при этом высоких печатных свойств бумаги и ее прочности;

– высокая белизна и яркость бумаги при запрещении применять оптические отбеливатели (требование определено использованием флюоресцирующих в УФ-диапазоне защитных волокон и красок);

– хорошее восприятие бумагой нескольких видов печати впитывающими красками (офсетная, высокая, металлографская) и обеспечение при этом способности к ламинированию голограммами, тиснению, перфорации;

– обеспечение удержания в структуре бумаги защитных элементов (волокон, конфетти и т. д.) с размерами, значительно превышающими размеры целлюлозных волокон, при высоких печатных свойствах бумаги;

– необходимость введения в составы для поверхностной проклейки бумаги средств, обеспечивающих химическую защиту, которые не всегда растворимы в составах для поверхностной проклейки.

Анализ перечисленных особенностей (противоречивых требований) определили три основных объекта исследований. Это:

– приготовление бумажной массы. Исследовались отдельный размол хвойной и лиственной целлюлозы для условий формования и составления композиции для круглой сетки;

– наполнение бумаги. Исследовались наполнители различной природы, белизны и фракционного состава. Разрабатывался способ их моди-

фикации, обеспечивающий повышение белизны бумаги и улучшение ее печатных свойств;

– поверхностная проклейка. Исследовались и оптимизировались составы для поверхностной проклейки бумаги для печати документов.

Все исследования, о которых будет рассказано далее, проведены с непосредственным участием или под руководством автора на кафедре химической переработки древесины БГТУ и в производственных условиях бумажной фабрики Гознака Беларуси по отдельным разделам государственных программ «Идентификация», «Защита документов» и «Ресурсосбережение», а также по хоздоговорной тематике.

Исследования по приготовлению бумажной массы (раздельному размолу и составлению композиции) проведены применительно к условиям производства бумаги для печати документов марки Д-3 на бумагоделательной машине № 2.

Для условий формования бумаги на круглой сетке исследовались четыре вида целлюлозы – две хвойных и две лиственных. Для бумажной массы оценивалось влияние степени помола на скорость обезвоживания (по канадской методике на аппарате Шоппер-Риглера, см³/с) и водоудерживающую способность массы (по Джейму, %), что позволило учесть специфику формования на круглой сетке. Для бумаги оценено влияние степени помола на сопротивление разрыву (кН/м), разрывную длину (км), поглощение энергии при разрыве (Дж/м²), прочность на излом (ч. д. п.). На рис. 2 показаны значения глобальных критериев оптимизации для всех четырех целлюлоз.

Найденные теоретически помолы массы 35–48°ШР для лиственной целлюлозы и 53–55°ШР для хвойной целлюлозы совпадают с немногочисленными литературными данными в этой области и опытом работы аналогичных производств.

Следующим шагом в исследовании подготовки массы для условий формования на круглой сетке были работы по оптимизации композиционного состава. Для исследований выбрана лучшая пара целлюлоз – хвойная фирмы VOTNIA (Финляндия) – 70–40% и лиственная Котласского ЦБК (30–60%). Целлюлозы готовились с оптимальными параметрами: 52–58°ШР хвойная и 37–41°ШР лиственная. Для композиций с различным содержанием лиственной целлюлозы определены: скорость обезвоживания и водоудерживающая способность, разрывная длина, прочность на излом, воздухопроницаемость и впитываемость при одностороннем смачивании. Аналогично предыдущим исследованиям был рассчитан глобальный критерий оптимизации и определено оптимальное содержание лиственной целлюлозы в композиции, равное 40%. Определенные в результате исследований параметры (хвойная целлюлоза – содержание 60%, помол (55 ± 2)°ШР, лиственная целлюлоза – содержание 40%, помол (39 ± 2)°ШР) включены в технологический регламент изготовления бумаги для печати документов марки Д-3 на круглой сетке.

Вторым объектом исследований выбрана технологическая стадия наполнения бумаги. Целью разработки новой технологии наполнения бумаги для печати документов являлось повышение ее оптических, цветовых и печатных характеристик.

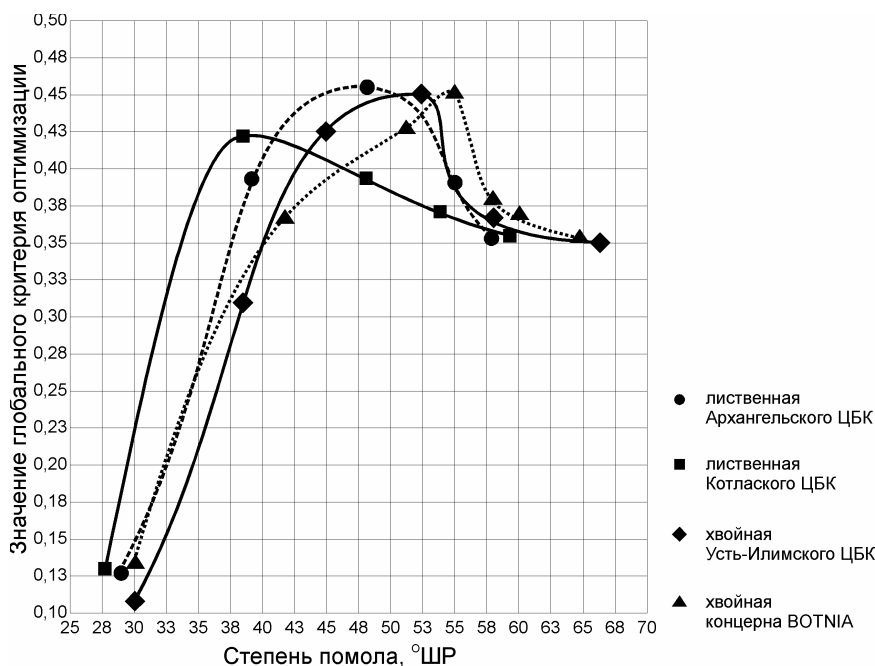


Рис. 2. Влияние степени помола блененной сульфатной целлюлозы различных видов на значение глобального критерия оптимизации

Исследовалось влияние наполнителей на следующие показатели бумаги: разрывная длина, сопротивление излому, прочность поверхности к выщипыванию, белизна, яркость, доля красного и доля желтого в отраженном свете, оптическая плотность оттиска, красковосприимчивость, разрешающая и выделяющая способность, воспроизведение шрифтов, растискивание растровой точки. Естественно, что высоких значений этих показателей нужно было добиваться с ограничениями по содержанию наполнителя не более 10% и при условии обеспечения высоких значений прочностных показателей бумаги. Печатные свойства определялись на образцах бумаги, изготовленной в промышленных условиях и запечатанных тестовой формой на пробопечатном станке. Тестовая фотоформа разработана на кафедре технологии полиграфических производств БГТУ.

Для исследований нами выбраны мел (контрольный наполнитель) и мраморные кальциты (опытные наполнители), которые имеют хорошие оптические и цветовые характеристики при невысокой цене.

Модификацию наполнителей с целью увеличения их удержания в структуре бумаги проводили путем увеличения ξ -потенциала их частиц до величины, обеспечивающей перезарядку или превышающей (по абсолютному значению) ξ -потенциал целлюлозных волокон. В этих условиях, по нашему мнению, может быть реализован механизм удержания глобул (частицы наполнителя – модифицирующий высокомолекулярный катионный полимер) в структуре бумаги, преимущественно в межволоконном ее пространстве.

В табл. 1 приведены значения ξ -потенциала для беленой целлюлозы и наполнителей, выбранных для исследования [3]. Значение

ξ -потенциала определено на установке микроэлектрофореза «Zetaphoremeter-IV».

Таблица 1

ξ -Потенциал компонентов бумажной массы

Компонент бумажной массы	ξ -Потенциал, мВ
Целлюлоза беленая сульфатная хвойная	-5,74
Целлюлоза беленая сульфатная лиственная	-7,83
Целлюлоза беленая сульфатная хвойная	-8,27
Мел	-16,74
Кальцит	4,81

Для модифицирования наполнителей применялся катионный крахмал. Крахмал выбран как компонент, уже участвующий в процессе производства бумаги, поскольку применение других высокомолекулярных полиэлектролитов может отрицательно сказаться на стадиях проклейки и отлива бумаги.

Для исследования были отобраны крахмалы различной степени замещения и природы. На рис. 3 приведена зависимость ξ -потенциала мела и кальцита от расхода катионного крахмала со степенями замещения 0,035–0,047 и различной природы – кукурузный (Amylofax) и картофельный Hi-Cat. Лучшие результаты были получены при использовании крахмала Hi-Cat. Оптимальным следует считать его расход 1%. При таком расходе крахмала частицы наполнителя получают ξ -потенциал, превышающий по абсолютному значению ξ -потенциал целлюлозных волокон, что обеспечивает в дальнейшем существенную долю электростатического механизма при их удержании в бумаге.

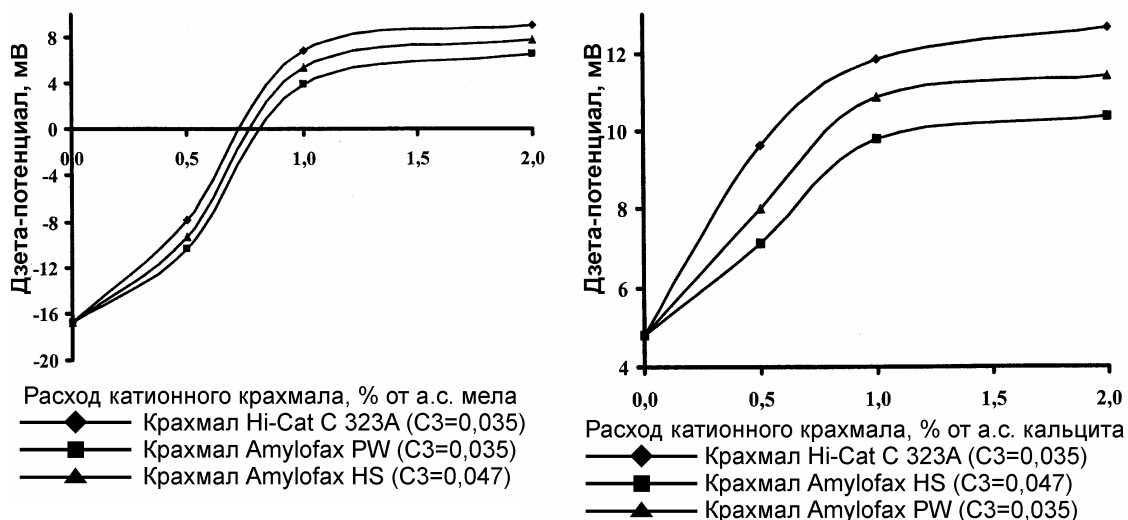


Рис. 3. Зависимость от вида и расхода катионного крахмала ξ -потенциала наполнителей:

а – мела МТД-2; б – мраморного кальцита Normal 20

Модификация наполнителей, естественно, вызывает и изменение их гранулометрических характеристик. Нами методом седиментации выполнен дисперсионный анализ суспензий мела и кальцита при обработке их катионным крахмалом Hi-Cat [3, 4]. Эти исследования также показали, что укрупнение (агрегирование) частиц наполнителя максимально реализуется при расходе катионного крахмала 1% от а. с. массы наполнителя и дальше возрастает незначительно. Этот расход и принят нами для промышленной апробации. В табл. 2 приведены результаты промышленной выработки, из которых видно, что белизна бумаги, другие оптические и печатные показатели, а также прочность на излом бумаги, наполненной модифицированным кальцитом, существенно выросли.

Таблица 2

**Показатели качества бумаги
с немодифицированным
и модифицированным кальцитом**

Показатель	Немодифицированный кальцит	Модифицированный кальцит
Зольность, %	6,2	9,7
Удержание наполнителя, %	55,6	87,7
Белизна, % (лицо/оборот)	80,5/80,4	84,5/84,5
Яркость, %		
<i>l</i>	95,10	96,18
<i>a</i>	1,68672	1,21107
<i>b</i>	5,40204	4,14092
Разрывная длина, км	6,7/3,9	6,9/4,0
Сопротивление излому, ч. д. п.	149	264
Сопротивление раздиранию, мН	630	640
Степень проклейки, мм	2,0	2,0
Линейная деформация, %	2,9	2,8
Гладкость, с	50	67
Прочность поверхности бумаги к выщипыванию	18	20
Оптическая плотность оттиска, Б	1,27	1,43
Разрешающая способность, мкм	58	51
Выделяющая способность, мкм (позитив)	10	10

Эффект влияния модифицированного наполнителя объясняется нами тем, что он удерживает

ся в структуре бумаги по двум механизмам. Первый из них – механическое удержание глобул. Для модифицированного наполнителя удержание по этому механизму выше, чем для отдельных частиц, так как эффективный радиус частиц увеличился. Второй механизм – электростатическое удержание наполнителя преимущественно в межволоконном пространстве. При этом глобулы (частицы наполнителя – макромолекулы крахмала) достаточно гибкие и при перегибах бумаги незначительно воздействуют на межволоконные связи и сами волокна. Технология модификации наполнителей катионным крахмалом внедрена на бумажной фабрике Гознака. Бумага марки Д-3, изготовленная с применением в качестве наполнителя мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, заменилакупаемую по импорту аналогичную бумагу на общую сумму более одного миллиарда рублей.

Следующим объектом исследования являлась поверхностная проклейка бумаги для печати документов. Следует сказать, что вся документная бумага выпускается только с поверхностной проклейкой.

Основным направлением исследований в поверхностной проклейке выбрана разработка эффективных проклеивающих составов, обеспечивающих достижение конкретных для каждого вида бумаги потребительских свойств. Так, нами разработаны составы для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марок Д-4 и Д-3. Состав для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марки Д-4 в качестве основного связующего содержит ферментированный картофельный крахмал, бумаги для печати документов марки Д-3 – окисленный крахмал и поливиниловый спирт (ПВС).

Ферментирование крахмалов – достаточно изученная область. Отметим, что из двух доступных ферментов БАН и Фунгамин (которые являются бактериальными альфаамилазами) нами был выбран БАН с оптимальным его расходом для 6%-ного крахмального клейстера 0,008% от а. с. крахмала, для 4%-ного клейстера – 0,012% [5].

Известно, что составы, содержащие только деструктурированные крахмалы, имеют ограниченную область применения. Проблема в том, что при сушке бумаги крахмальная пленка усаживается в X-Y-направлении гораздо больше, чем уже высушенная и повторно увлажненная в клеильном прессе бумага, а это приводит к появлению микротрещин, по которым при печати происходит расплывание краски. На практике крахмалы применяют вместе с гидрофобными полимерными добавками, которые придают его структурам эластичность и снижают усадочные напряжения. При выборе такой добавки в состав для поверхностной проклейки бумаги для печати документов следует обязательно учитывать, что эти составы содержат защитные индикаторные смеси, которые требуют

для растворения особых условий (рН, температура и т. д.). Нами была предложена инертная к применяемым защитным смесям гидрофобизирующая добавка на основе димера алкилкетена. Для выбора оптимального соотношения АКД – Крахмал – БАН использован метод математического планирования эксперимента по плану Кифера. Результаты эксперимента обработаны пакетом «STADIA», и найдено оптимальное соотношение ферментированный крахмал – АКД. По результатам исследований подана заявка на патент и получено положительное решение. Состав ферментированный крахмал + АКД внедрен на бумажной фабрике Гознака Беларуси и используется наряду с составом окисленный крахмал LAB – Poligrafix для поверхностной проклейки бумаги для печати документов марки Д-4.

Для бумаги для печати документов марки Д-3 вышеперечисленные составы не обеспечивают необходимых потребительских свойств, а именно: они недостаточно повышают такие показатели бумаги, как прочность на излом, сопротивление истиранию, скорость выщипывания, не образуют поверхностную пленку, способствующую ламинированию бумаги защитными голограммами.

Для этой марки бумаги возможным решением была бы проклейка поливиниловым спиртом, однако из-за специфики последующей отделки БСО мы остановились на варианте комбинированного состава: окисленный крахмал – ПВС и меламинаформальдегидная смола как компонент, обеспечивающий сшивку поливинилового спирта в водонеактивируемую структуру.

Оптимальное соотношение ПВС – МФС определено двумя методами, первым оценено влияние содержания МФС на энергию активации состава, вторым – влияние расхода МФС

на свойства пленки, нанесенной на бумаги (показатели воздухопроницаемость и гладкость). Энергию активации определяли как тангенс наклона прямой, построенной в координатах

$$\ln \eta = f(1 / T),$$

где η – кинематическая вязкость; T – температура состава.

Кинематическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре Реотест 2.

Зависимость энергии активации от расхода МФС показана на рис. 4. Из него видно, что чем выше скорость сдвига, тем меньше энергия активации зависит от расхода МФС, но тем не менее можно утверждать, что при содержании МФС до 5% энергия активации возрастает линейно и этот расход можно считать точкой перегиба, т. е. предельным для обеспечения текучести состава.

Дополнительно был поставлен эксперимент по оценке влияния МФС в составе ПВС – МФС на гладкость и воздухопроницаемость бумаги, проклеенной этим составом, т. е. на качество нанесенной пленки. Полученные данные обработаны с помощью надстройки «Поиск решения», и рассчитано значение оптимального расхода МФС к ПВС – 5,18%. С этим соотношением ПВС – МФС (20 : 1) и проводились дальнейшие исследования.

Оптимальное соотношение окисленный крахмал – ПВС определено на основе лабораторных исследований. В качестве выходных параметров процесса выбраны разрывная длина, воздухопроницаемость, впитываемость при одностороннем смачивании, скорость выщипывания, контрастность оттиска и стоимость состава крахмал – ПВС (МФС). Для ПВС марки 11/2 оптимальным определено содержание поливинилового спирта 44,5%.

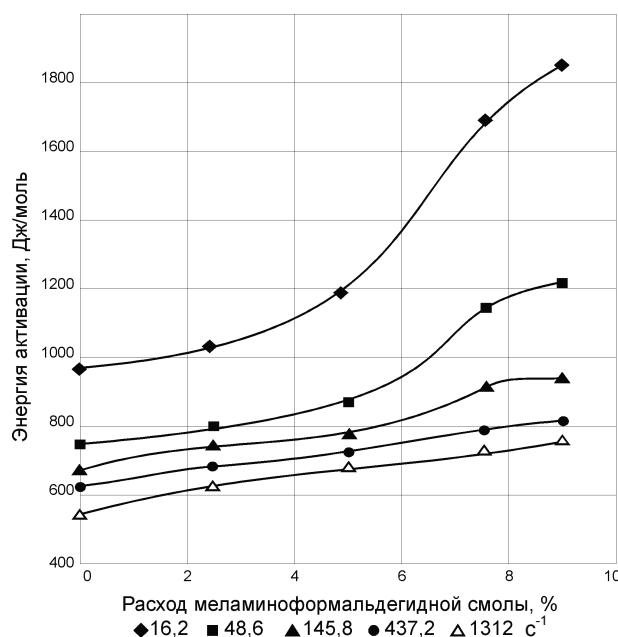


Рис. 4. Зависимость энергии активации от расхода МФС при различной скорости сдвига, с⁻¹

Результаты исследования опробованы в производственных условиях при изготовлении бумаги для печати документов Д-3. Результаты апробации представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели качества бумаги, обработанной в клеильном прессе различными составами

Показатель	Варианты поверхностной проклейки	
	Окисленный крахмал + полиграфикс	Окисленный крахмал + ПВС + МФС
Разрывная длина, км в машинном направлении	4,8	6,8
в поперечном направлении	2,8	4,7
Гладкость, с	68/55	64/50
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	25	16
Сопротивление излому, ч. д. п.	67/23	260/180
Сопротивление раздиранию, мН	430	520
Степень проклейки, мм	2,0	2,0
Прочность поверхности к выщипыванию	16/18	18/20
Линейная деформация, %	2,7	2,9
Влажность, %	4,8	4,6

По данным таблицы видно существенное увеличение показателей качества бумаги, изготовленной с поверхностной проклейкой составом окисленный крахмал + ПВС + МФС

(50 : 47,5 : 2,5), против состава окисленный крахмал + полиграфикс (0,5–1%). Состав окисленный крахмал + ПВС + МФС внедрен на фабрике для наиболее ответственных видов бумаги для печати документов марки Д-3.

Заключение. Проведенная работа позволила на стадиях приготовления бумажной массы, наполнения и поверхностной проклейки бумаги сформировать необходимые потребительские свойства и наладить массовое производство бумаги для печати документов марок Д-3 с требуемыми значениями показателей качества.

Исследования проведены совместно с аспирантами БГТУ В. В. Горжановым и А. А. Пенкиным.

Литература

1. Ценные бумаги и документы. Общие требования: СТБ 996–96. – Введ. 01.07.1997. – Минск: Госстандарт, 1997. – 16 с.
2. Бумага для бланков ценных бумаг и документов: СТБ 1153–99. – Введ. 01.10.1999. – Минск: Госстандарт, 1999. – 9 с.
3. 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.
4. Пенкин, А. А. Флоккулирующая способность катионного крахмала в композиции бумажного производства / А. А. Пенкин, Т. А. Бутько, В. И. Темрук / Наука и инновации: материалы междунар. науч.-техн. конф., 16–31 окт. 2006 г. – Днепропетровск. – 2006. – С. 67–72.
5. Упрочнение бумаги поверхностной проклейкой ферментированным крахмалом / В. И. Темрук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Вып. XIII. – 2005. – С. 120–122.