

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 676.22.026.74:[549.74:676.014.44]

ПЕНКИН
Антон Анатольевич

**КАРБОНАТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ,
В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2009

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный рост требований к бумаге для печати как к полиграфическому материалу обуславливает необходимость применения в ее технологии различных наполнителей, которые, кроме того, позволяют снизить расход дорогостоящей целлюлозы. Наибольшее распространение в мировой практике получили природные карбонатные наполнители в виде мела, известняка и мрамора.

Предприятия, выпускающие высококачественные печатные виды бумаги за рубежом используют, как правило, карбонатный наполнитель в виде мраморного кальцита, который отличается высокой белизной – до 96 % и химической чистотой. В то же время предприятия Республики Беларусь в композиции бумаги для печати применяют карбонатный наполнитель в виде мела, обладающего сравнительно низкими оптическими свойствами. Этим в значительной степени определяется недостаточно высокий уровень печатных свойств отечественной бумаги. Поэтому в качестве основного объекта исследований был принят мраморный кальцит, а традиционно применяемый мел использован для сравнения.

Введение в композицию бумаги мраморного кальцита (как и любого другого наполнителя) связано с его неполным удержанием и известным ухудшением показателей ее механической прочности. В результате настоящих исследований разработаны технологии, направленные на увеличение удержания карбонатных наполнителей в композиции бумаги без потери и даже с повышением ее физико-механических и печатных свойств.

За основу разработанных технологий принято модифицирование поверхности карбонатных наполнителей. В этих целях использована нетоксичная, широко распространенная в бумажной промышленности многофункциональная добавка – катионный крахмал, обладающий высокой флокулирующей и связующей способностью.

Промышленная апробация и внедрение технологий модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и использования модифицированных наполнителей в композиции бумаги для печати на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака подтвердили их высокую эффективность.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Диссертационная работа, выполненная в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», содержит результаты исследований, включенных в научные планы организации и утвержденные Министерством образования Республики Беларусь от 02.03.2006 г., 02.03.2007 г., 03.03.2008 г. Она соответствует приоритетному направлению прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006–2010 гг. «Новые ресурсосберегающие и биосферносовместимые технологии и материалы» (п. 8.5 Постановления Совета Министров Республики Беларусь от 17.05.2005 г. № 512).

Работа выполнена на кафедре химической переработки древесины совме-

1206 ар.

1

стно с проведением научных исследований в государственной «Бумажная фабрика» Департамента государственной службы Министерства Финансов Республики Беларусь (ПУП «Бумажная фабрика») в соответствии с рамками действующих программ и тем:

– Государственной научно-технической программы, утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 04.01.2006 г. № 5 «Разработка и внедрение наукоемких систем защиты от подделки бланков ценных бумаг и документов» (ГНТП «Защита документов»), задание 3-3 «Разработать и внедрить технологию производства бумаги документной на комбинированной БДМ» (БС 26-075, № гос. регистрации 20064125, 09.06.2006–31.12.2008.);

– Государственной научно-технической программы, утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 24.05.2006 г. № 119 «Разработка методов ресурсоэффективной модернизации межотраслевых промышленных технологий и использование местных, в том числе вторичных материально-сырьевых ресурсов» (ГНТП «Ресурсосбережение-2010»), задание 4.01 «Разработать и внедрить ресурсосберегающую технологию производства бумаги для печати» (БС 26-076, № гос. регистрации 20064124, 26.06.2006–31.12.2008.);

– Группы Министерства образования Республики Беларусь «Изучение процесса модифицирования нативного крахмала и разработка проклеивающего состава для бумаги на его основе» (ГБ 26-038, № гос. регистрации 20063605, 01.01.2006–31.12.2006);

– хондоговорной темы «Разработка составов для обеспечения специальных свойств (бумаги для печати)» (ХД 26-005, № гос. регистрации 2006364, 27.12.2005–31.12.2008.).

Научными руководителями заданий вышеназванных программ являлись от БГТУ д.т.н., проф. Соловьева Т. В., от ПУП «Бумажная фабрика» Гознака к.т.н., генеральный директор Темрук В. И., который осуществлял научное и техническое руководство работами, связанными с получением бумаги для печати.

Цель и задачи исследования. Цель работы – научное обоснование и разработка технологии модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и ее применение в производстве бумаги для печати.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- изучить морфологические и гранулометрические характеристики, электрокинетические и оптические свойства карбонатных наполнителей;
- обосновать и разработать технологию модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом;
- установить влияние модифицирования карбонатных наполнителей на их удержание и распределение в композиции бумаги;
- установить влияние модифицирования карбонатных наполнителей на физико-механические и печатные свойства бумаги;
- обосновать и разработать технологию применения модифицированных карбонатных наполнителей в композиции бумаги для печати;
- провести промышленную апробацию разработанных технологий и рекомендовать их к практическому использованию.

Объектами исследований являлись карбонатные наполнители в виде мрам-

морного кальцита и мела, модификатор наполнителей – катионный крахмал и бумага для печати.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие положения:

– закономерности изменения электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик карбонатных наполнителей под модифицирующим воздействием на них катионного крахмала;

– увеличение степени удержания карбонатных наполнителей в бумаге и равномерности их распределения в z-направлении под действием катионного крахмала;

– повышение физико-механических и печатных свойств бумаги в результате ее наполнения карбонатными наполнителями, модифицированными катионным крахмалом;

– разработанные и внедренные в промышленное производство технологии модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применение в композиции бумаги для печати с повышенными физико-механическими и печатными свойствами.

Личный вклад соискателя. Соискатель провел анализ патентной и научной литературы по теме диссертации, принимал непосредственное участие в формулировании цели и задач исследований, в получении, обработке, интерпретации экспериментальных данных, при подготовке публикаций, а также промышленной апробации и внедрении результатов диссертационной работы. В соавторстве разработаны и поданы заявки на выдачу патента: «Способ модифицирования карбонатного наполнителя при изготовлении бумаги для печати» (регистрационный № а 20090015 от 06.01.2009, «Композиция бумаги для печати, содержащая модифицированный карбонатный наполнитель» (регистрационный № а 20080487 от 16.04.2008), «Способ изготовления бумаги для печати с модифицированным карбонатным наполнителем» (регистрационный № а 20080486 от 16.04.2008).

Апробация результатов диссертации. Основные положения работы докладывались на международных научно-технических конференциях и семинарах: «Научно-технические решения актуальных проблем на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности» (Минск, 26–27 ноября. 2008 г.), «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 19–20 ноября. 2008 г.), 7-ая Международная научно-техническая конференция “Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии” (г. Гродно, 27–28 сентября 2007 г.), «Дни науки – 2007» (г. Днепрпетровск, 1–15 апреля 2007 г.), «Становление современной науки – 2006» (г. Днепрпетровск, 16–30 октября 2006 г.), 6-ая Международная научно-техническая конференция “Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии” (г. Гродно, 1–2 ноября 2005 г.), «Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов», (г. Минск, 6–7 декабря 2005 г.), а также ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ в 2006–2009 гг.

Опубликованность результатов диссертации. По вопросам, относящимся к теме диссертации, опубликовано 14 печатных работ (4,80 авт. лист.), в том числе 6 в рецензируемых научных журналах (2,67 авт. лист.), 8 материалов международных научных конференций (2,13 авт. лист.), поданы три заявки на выдачу патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, библиографического списка и приложений. Содержание работы изложено на 185 стр. машинописного текста. Работа содержит 38 рисунков (19 стр.), 33 таблицы (18 стр.), 243 использованных источника (19 стр.) и 7 приложений (30 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертации. Исходя из литературных сведений о видах и свойствах наполнителей в бумажно-картонном производстве, сделан вывод о перспективности использования в композиции бумаги природных карбонатных наполнителей, в том числе мраморного кальцита, обладающего высокими оптическими свойствами и низким содержанием посторонних примесей. Это послужило основанием для его выбора в качестве основного объекта исследований в композиции бумаги для печати.

На основании литературных данных об удержании наполнителей в бумаге для печати и их влиянии на комплекс печатных свойств бумаги принято решение о применении карбонатных наполнителей в модифицированном виде в целях увеличения их удержания в композиции бумаги, повышения ее физико-механических и печатных свойств. Рассмотрение современных способов модифицирования наполнителей позволило сделать выбор модификатора для карбонатных наполнителей – нетоксичной, широко распространенной в бумажной промышленности многофункциональной добавки – катионного крахмала, обладающего высокой флокулирующей способностью и связующими свойствами.

В результате выполненного анализа литературных и патентных источников сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы проведения исследований, приведены технические характеристики применяемых материалов и химикатов, представлены данные об используемом оборудовании и лабораторных установках, описаны методики проведения анализа и эксперимента.

В качестве карбонатных наполнителей использовали мраморный кальцит марок «Normcal 20» («SOM GROUP», Турция) и «Hydrocarb 40 UR» («ОМГА», Россия) и мел технического марки «МТД-2». Выбор этих марок мраморного кальцита обусловлен близостью их гранулометрического состава к традиционно применяемому в композиции бумаги для печати мелу «МТД-2».

Для модифицирования мела и мраморного кальцита использовали типичные для бумажного производства катионные крахмалы: низкомолекулярный ($M_w = 615\ 690$ г/моль) со степенью замещения 0,035 моль/моль (марки «Hi-

Cat C 323 А») и высокомолекулярный ($\overline{M}_w = 1\,089\,400$ г/моль) со степенью замещения 0,035 и 0,047 моль/моль (марок «Amylofax PW» и «Amylofax HS», соответственно). При этом значения среднемолекулярной массы \overline{M}_w использованных крахмалов были определены с помощью метода гель-хроматографии в НИИ физико-химических проблем БГУ. Они были дополнены данными ротационной вискозиметрии клейстеров катионных крахмалов.

Свойства карбонатных наполнителей и их изменения под действием катионного крахмала оценивали адсорбционным и седиментационным методами, сканирующей электронной и оптической микроскопией, микроэлектрофорезом.

Модифицирование карбонатных наполнителей катионным крахмалом в лабораторных условиях выполняли в емкости, снабженной мешалкой с регулируемым числом оборотов. Модифицирование в промышленных условиях осуществляли на разработанной и смонтированной специальной установке на бумагоделательной машине (БДМ) №2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака. Модифицированные наполнители вводили в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед дозированием второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида.

Для оптимизации параметров модифицирования карбонатного наполнителя – мраморного кальцита был использован трехфакторный ортогональный, близкий к D-оптимальному план эксперимента Коно. Статистическая обработка результатов эксперимента и решение оптимизационной задачи осуществлялись с помощью встроенных функций электронных таблиц Microsoft Excel.

При определении показателей качества бумаги, полученной в лабораторных и промышленных условиях, применяли стандартные методики определения физико-механических и печатных свойств, а также методику, основанную на оценке качества печатного оттиска. Для этого совместно с аспирантом кафедры полиграфических производств УО «БГТУ» Новосельской О. А. и ПУП «Бумажная фабрика» Гознака была разработана специальная печатная форма с тестовой шкалой, позволяющая определить показатели оптической плотности оттиска, выделяющей способности бумаги, воспроизведения шрифтов, разрешающей способности бумаги.

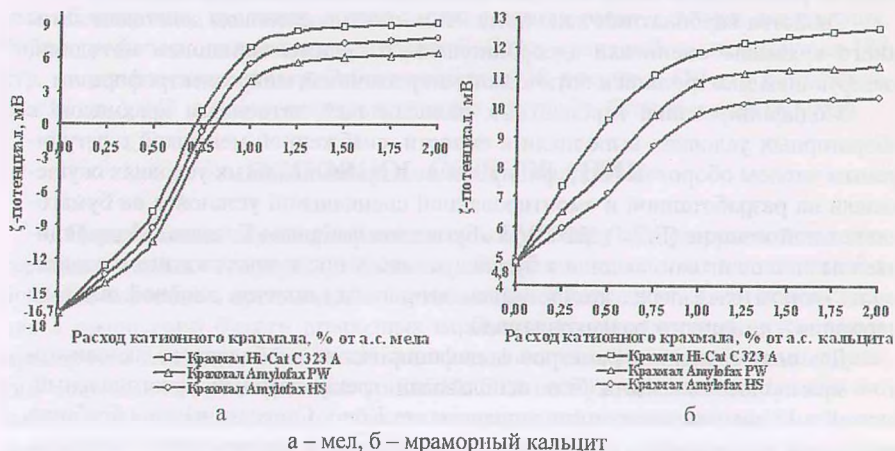
Полученные экспериментальные данные были подвергнуты статистическому анализу в соответствии с общепринятыми методиками.

В третьей главе представлены результаты сравнительного исследования характеристик и свойств карбонатных наполнителей – мела и мраморного кальцита до и после их обработки катионным крахмалом.

Основной целью модифицирования исследуемых наполнителей катионным крахмалом было получение их частиц, в виде положительно заряженных агрегатов – флокул, обладающих высокой способностью к удержанию в бумаге без потери ее прочности. О достижении таких изменений в карбонатных наполнителях свидетельствуют данные исследований их электрокинетических свойств и гранулометрических характеристик.

Исследования электрокинетических свойств карбонатных наполнителей были выполнены в ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Бела-

руси с использованием установки микроэлектрофореза «Zetaphoremeter IV» (Франция), которая позволяет определять не только средние значения величин электрофоретической подвижности и ζ -потенциала частиц наполнителей, но и построить распределения этих показателей. На рисунке 1 представлены полученные результаты исследований.



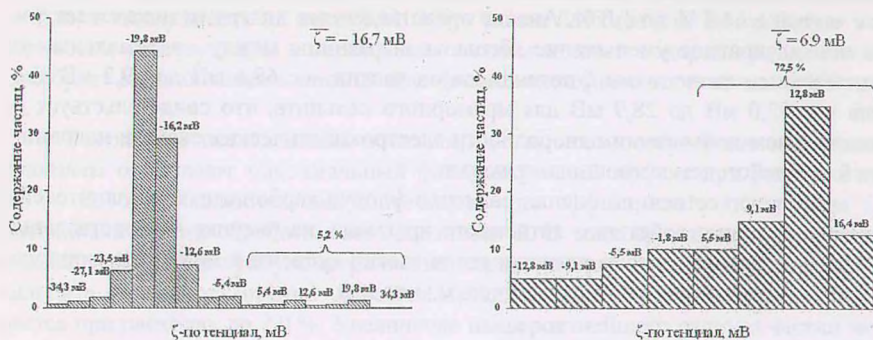
а – мел, б – мраморный кальцит
Рисунок 1 - Изменение ζ -потенциала частиц карбонатных наполнителей при их обработке катионным крахмалом

Из рисунка 1 видно, что частицы суспензии мела в исходном состоянии, то есть без обработки катионным крахмалом, обладают сравнительно низким отрицательным значением ζ -потенциала ($-16,7$ мВ), а частицы мраморного кальцита имеют невысокий положительный заряд ($+4,8$ мВ). ζ -потенциал целлюлозных волокон разных способов производства, как показали наши исследования, составляет также небольшую величину и находится в пределах от $-8,3$ до $-5,7$ мВ. Этим объясняется слабое электростатическое взаимодействие исходных частиц наполнителей с целлюлозными волокнами в бумажной массе.

Анализ кривых, представленных на рисунке 1 показывает, что обработка суспензии мела различными катионными крахмалами вызывает интенсивную 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 усиливает электростатическое взаимодействие положительно заряженных частиц обработанных наполнителей с отрицательно заряженными целлюлозными волокнами, что должно благоприятно отразится на их удержании в композиции бумаги и равномерности распределения по ее толщине.

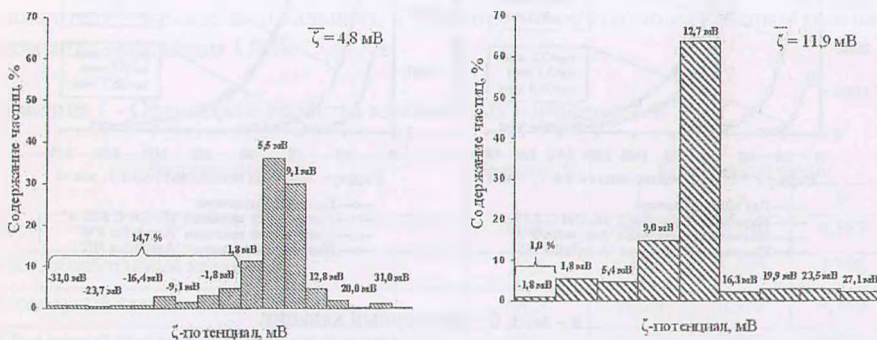
Наиболее интенсивное увеличение ζ -потенциала частиц карбонатных наполнителей наблюдается при их обработке низкомолекулярным катионным крахмалом со степенью замещения $0,035$ моль/моль в интервале расходов до $1,00$ %. При этом абсолютное значение ζ -потенциала частиц модифицированного

мраморного кальцита выше, чем у мела – 11,9 мВ против 6,9 мВ, что позволяет характеризовать его как более предпочтительным по сравнению с мелом.



а – без крахмала, б – расход низкомолекулярного катионного крахмала ($C_3=0,035$ моль/моль) – 1,00%

Рисунок 2- Распределение ζ-потенциала частиц мела



а – без крахмала, б – расход низкомолекулярного катионного крахмала ($C_3=0,035$ моль/моль) – 1,00%

Рисунок 3 - Распределение ζ-потенциала частиц мраморного кальцита

Как видно из представленных на рисунках 2, 3 данных, оба карбонатных наполнителя в исходном состоянии обладают широким распределением значений ζ-потенциала, при этом разница их максимальных и минимальных значений в абсолютном выражении для мела составляет 68,6 мВ, для мраморного кальцита – 62,0 мВ. Этим объясняется неоднозначное поведение частиц карбонатных наполнителей в электростатическом взаимодействии с целлюлозным волокном.

Обработка мела катионным крахмалом вызывает увеличение содержания положительно заряженных частиц с 5,2 % до 72,5 %, а обработка мраморного кальцита способствует уменьшению содержания в нем отрицательно заряженных частиц с 14,7 % до 1,0 %. Анализ представленных диаграмм показывает более чем двукратное уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями ζ -потенциала их частиц – с 68,6 мВ до 29,2 мВ для мела и с 62,0 мВ до 28,9 мВ для мраморного кальцита, что свидетельствует о значительном повышении однородности электрокинетических свойств наполнителей под действием катионного крахмала.

Для количественной оценки размеров флокул карбонатных наполнителей, образованных под действием катионного крахмала, на рисунке 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц суспензий мела и мраморного кальцита, полученные седиментационным методом.

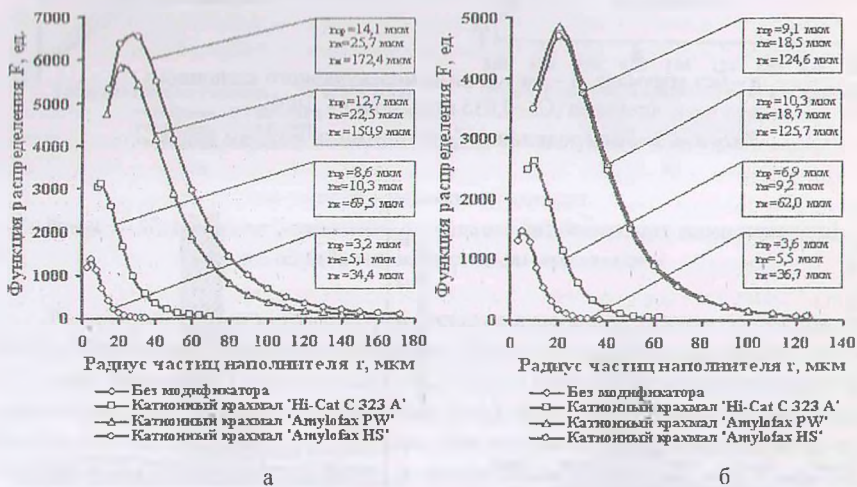


Рисунок 4 - Дифференциальные кривые распределения частиц карбонатных наполнителей в исходном и обработанном катионным крахмалом виде

Концентрация суспензии исследуемых наполнителей составила 5,0 %, расход катионных крахмалов – 1,0 %. На осях: абсцисс – радиус частиц r , ординат – значение функции распределения F .

Как видно из рисунка 4, обработка крахмалом карбонатных наполнителей вызывает значительное увеличение гранулометрических характеристик их суспензий. Так, наивероятнейший радиус частиц мела увеличивается с 5,1 мкм до 10,3–25,7 мкм, то есть в 2–5 раз, мраморного кальцита – с 5,5 мкм до 9,2–18,7 мкм, то есть в 1,7–3,4 раза в зависимости от вида используемого катионного крахмала. Такие укрупненные частицы наполнителей будут лучше задерживать

ся в структуре бумажного полотна при его формировании из волокнистой суспензии на сетке БДМ, что благоприятно отразится на степени их удержания в бумаге. Кроме того, флокулированные частицы наполнителей, занимая удельно меньшую поверхность на волокнах, будут менее блокировать их активную поверхность, участвующую в образовании межволоконных водородных сил связи. Это будет способствовать повышению физико-механических показателей бумаги.

Результаты исследований показали, что высокомолекулярные катионные крахмалы оказывают максимальный флокулирующий эффект при расходах до 0,5 %, которые являются недостаточными для эффективного повышения ζ -потенциала частиц обработанных наполнителей. В тоже время наиболее интенсивное увеличение гранулометрических характеристик и мела, и мраморного кальцита при использовании низкомолекулярного катионного крахмала наблюдается при расходах до 2,0 %. Увеличение наивероятнейшего радиуса частиц мела и мраморного кальцита при этом расходе составляет 1,9–2,3 раза, и даже при расходе катионного крахмала 1,0 % оно составляет 1,7–2,0 раза. Это подтверждает его предпочтительность для обработки карбонатных наполнителей с расходом 1,0 % при практическом использовании.

Результаты исследования оптических свойств карбонатных наполнителей, представленные в таблице 1, также подтверждают выбор в этих целях вида наполнителя – мраморного кальцита, в обработанном низкомолекулярным крахмалом виде с расходом 1,0 %.

Таблица 1 - Оптические свойства карбонатных наполнителей

Вид наполнителя	Белизна, %	Координаты цвета		
		L	a	b
Мел	80,1	94,04	1,598	4,587
Мел, обработанный крахмалом	79,6	93,55	1,695	4,798
Мраморный кальцит	94,5	98,29	0,379	0,740
Мраморный кальцит, обработанный крахмалом	93,1	96,79	0,546	0,945

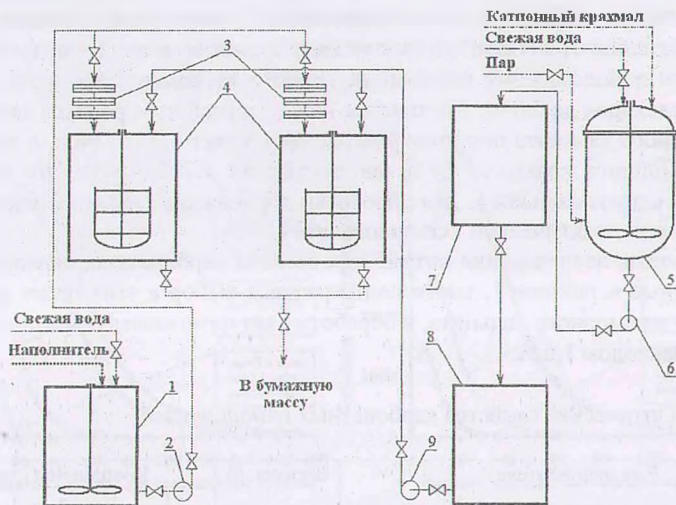
Из таблицы 1 видно, что обработанный катионным крахмалом мраморный кальцит обладает значительно большим потенциалом повышения оптических свойств бумаги, чем мел, за счет более высокой белизны – на 13,5 %, яркости – на 3,2 и более низких значений координат цвета a и b – на 1,15 и 3,85 соответственно.

Полученные данные по существенным изменениям основных характеристик и свойств карбонатных наполнителей под действием катионного крахмала дают основание классифицировать его как модификатор, технологию обработки считать модифицированием и рекомендовать для практического применения: низкомолекулярный катионный крахмал со степенью замещения

0,035 моль/моль, его расход – 1,0 % от а.с. наполнителя, концентрацию суспензии наполнителей – 5 %.

Четвертая глава посвящена разработке технологий модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применения в промышленном производстве бумаги для печати.

В результате проведенных исследований на БДМ №2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака была совместно разработана и смонтирована промышленная установка для приготовления составов для наполнения бумаги, модифицированными карбонатными наполнителями. Технологическая схема установки представлена на рисунке 5.



- 1 – емкость для приготовления суспензии наполнителя; 2, 6, 9 – насосы;
 3 – съемные сита; 4 – емкость для модифицирования наполнителя;
 5 – реактор приготовления катионного крахмала, 7 – промежуточная емкость катионного крахмала, 8 – расходная емкость катионного крахмала

Рисунок 5 - Технологическая схема приготовления составов для наполнения бумаги карбонатными наполнителями, модифицированными катионным крахмалом

Реактор приготовления катионного крахмала 5, и промежуточная емкость 7 применяются в производстве бумаги для приготовления и хранения раствора катионного крахмала, используемого в ее композиции в качестве упрочняющего агента.

Необходимость использования перемешивающего устройства рамного типа в емкости для модифицирования наполнителя 4 обусловлена наименьшими оказываемыми сдвиговыми напряжениями на частицы модифицированного наполнителя, благодаря чему они приобретают равномерный гранулометрический состав при невысокой полидисперсности. Привод с частотным регулятором по-

звляет регулировать частоту вращения перемешивающего устройства и, следовательно, гидродинамические условия модифицирования наполнителей. Этим обеспечивается возможность регулирования размера частиц модифицированных наполнителей. Продолжительность модифицирования карбонатных наполнителей на разработанной установке составляет 15–20 мин.

Разработка технологии применения модифицированных карбонатных наполнителей в композиции бумаги для печати потребовала определения места и условий их введения в бумажную массу. При этом было установлено, что модифицированные наполнители следует вводить в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед дозированием второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида (рисунок 6).



Рисунок 6 - Блок-схема использования химических вспомогательных веществ и модифицированных карбонатных наполнителей

Это обеспечило неизменность требуемого гранулометрического состава модифицированного наполнителя для высокого удержания в бумаге и повышения ее прочности.

Выполненная оптимизация параметров модифицирования карбонатного наполнителя в виде мраморного кальцита с использованием плана Коно позволила установить их оптимальные значения: расход модифицированного наполнителя – 10,0 % от а.с. волокна; размер частиц модифицированного наполнителя – 10,7 мкм, достигаемый при частоте вращения перемешивающего устройства в емкости для модифицирования наполнителя 13,6 мин⁻¹; расход катионного крахмала при модифицировании наполнителя – 1,05 % от а.с. наполнителя. При этом установленный оптимальный расход катионного крахмала (1,05 % от а.с. наполнителя) оказался близок к его значению, рекомендованному при исследовании свойств модифицированных наполнителей в главе 3 (1,0 % от а.с. наполнителя).

В пятой главе представлены результаты промышленных испытаний и анализ свойств специальной бумаги для печати марки Д-3 (ТУ ВУ 600017868.071-2007) с поверхностной проклейкой окисленным крахмалом и поливиниловым спиртом, полученной в промышленных условиях ПУП

«Бумажная фабрика» Гознака с использованием разработанных технологий модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применения в композиции бумаги для печати. Выбор такого вида бумаги для промышленных испытаний обусловлен повышенным уровнем требований, предъявляемым к ее физико-механическим и печатным свойствам а также невозможностью использования в ее композиции оптически отбеливающих веществ. При использовании модифицированных карбонатных наполнителей расход катионного крахмала, вводимого в волоконную массу для упрочнения бумаги, сокращался на количество, эквивалентное количеству катионного крахмала, используемого для модифицирования наполнителей.

Проведенными исследованиями было установлено, что модифицирование мела катионным крахмалом способствовало повышению белизны бумаги с 80,8 до 81,7 % и ее непрозрачности с 90,4 до 91,4 %, увеличению сопротивления излому на 34 д.п. и разрывной длины бумаги с 5,9 до 6,2 км при одновременном повышении степени удержания мела с 69,7 до 82,3 % и зольности бумаги с 7,4 до 8,6 %. Модифицирование мраморного кальцита в промышленных условиях показало еще больший эффект, что иллюстрирует таблица 2.

Таблица 2 - Свойства бумаги, изготовленной с использованием мраморного кальцита в промышленных условиях

Наименование показателей бумаги			Вид наполнителя		
			Немодифицированный кальцит	Модифицированный кальцит	
1			2	3	
Белизна, %			81,0	85,0	
Координаты цвета			L	95,28	96,34
			a	1,78	1,10
			b	5,01	3,76
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	Гарнитура шрифта	Позитив	Arial	1,1	0,8
			Times	1,3	0,9
			Script	1,7	1,2
		Негатив	Arial	1,3	1,0
			Times	1,5	1,1
			Script	1,8	1,3
Сопротивление излому, ч.д.п.			149	264	
Разрывная длина, км					
– в машинном направлении			6,7	6,9	
– в поперечном направлении			3,9	4,0	
Сопротивление раздиранию, мН			630	640	

Продолжение таблицы 2

1	2	3
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	18	18
Гладкость, с	50	67
Линейная деформация, мм	2,9	2,8
Степень проклейки, мм	2,0	2,0
Зольность, %	6,2	9,7
Степень удержания, %	55,6	87,7

Как видно из таблицы 2, использование модифицированного мраморного кальцита привело к повышению белизны бумаги с 81,0 до 85,0 %, за счет более высокого удержания наполнителя с высокими оптическими свойствами, что подтверждается увеличением зольности бумаги с 6,2 до 9,7 %. Поскольку специальная бумага для печати не может содержать в своей композиции оптических отбеливающих веществ, такое существенное повышение ее белизны за счет модифицированного наполнителя имеет высокую значимость.

Увеличение степени удержания наполнителя в результате его модифицирования катионным крахмалом с 55,6 до 87,7 % можно объяснить как усиленным электростатическим взаимодействием частиц модифицированного наполнителя с целлюлозными волокнами, так и увеличенным в 1,9 раза размером его флокулированных частиц.

Использование модифицированного мраморного кальцита способствовало уменьшению координат цвета бумаги а с 1,78 до 1,10, и b с 5,01 до 3,76, благодаря чему ее цвет перешел в более предпочтительную для зрительного восприятия синюю область, а повышение координаты цвета L с 95,28 до 96,34 вызвало увеличение яркости такого цвета. Увеличение оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, наблюдаемое при использовании модифицированного мраморного кальцита, свидетельствует о повышении контраста печати и, таким образом, облегчает зрительное восприятие текста, рисунков и других элементов печатного оттиска. Модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело также к уменьшению значений показателей разрешающей способности бумаги с 58 мкм до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Это можно объяснить увеличением гладкости бумаги с 50 до 67 с, в результате чего возросла полнота контакта между поверхностью бумаги и печатной формой, что и способствовало формированию более детального и четкого печатного оттиска.

Из таблицы 2 видно, что увеличение зольности бумаги при использовании модифицированного мраморного кальцита не только не отразилось негативно на ее механических показателях, таких как разрывная длина и сопротивление раздиранию, а напротив, привело к значительному повышению сопротивления излому – с 149 до 264 д.п. Для объяснения этого на рисунке 5 представлены сканогаммы поверхности бумаги, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при 500-кратном увеличении. Из рисунка 5 видно, что частицы

модифицированного наполнителя находились в агломерированной форме, которая в меньшей степени могла блокировать активную поверхность целлюлозных волокон и снижала тем самым их разрушающее действие на целлюлозные волокна при многократных двойных перегибах.

Использование в промышленных условиях модифицированного мраморного кальцита привело к уменьшению в 1,5–3 раза разницы между значениями показателей оптической плотности оттиска, шероховатости по Бендтсену, гладкости, стойкости поверхности к выщипыванию и впитываемости при одностороннем смачивании, измеренных с сеточной и лицевой стороны бумаги, что свидетельствовало об улучшении распределения модифицированного мраморного кальцита в z-направлении бумаги и снижении ее разносторонности. Это позволит снизить обрывность бумаги при печати и благоприятно отразится на работе печатных машин.

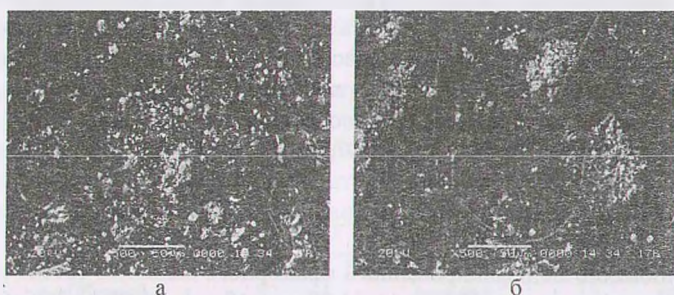


Рисунок 5 - Сканограммы поверхности бумаги с немодифицированным (а) и модифицированным (б) мраморным кальцитом

Разработанные технологии модифицирования мраморного кальцита катионным крахмалом и его применения в композиции бумаги для печати были внедрены на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака при освоении нового вида бумаги для печати – бумаги марки Д-3 (шифр – 08), ранее импортируемой в Республику Беларусь из Российской Федерации.

С использованием разработанных технологий было выпущено более 160 тонн бумаги для печати. Фактически полученный экономический эффект составил 77,4 млн. бел. руб. Ожидаемый годовой экономический эффект составит 83,8 млн. бел. руб. в год.

В приложении к диссертации приводятся документы, подтверждающие опытно-промышленную апробацию и внедрение разработанных технологий модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и их применения в композиции бумаги для печати.

Разработанные технологии вошли в состав трех заявок на выдачу патента [15–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований, апробация и внедрение результатов по применению карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака позволил сделать следующие выводы:

1. Научно обоснована и разработана технология модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и ее применение в производстве бумаги для печати, позволившие ПУП «Бумажная фабрика» Гознака освоить выпуск нового конкурентоспособного вида бумаги для печати – бумагу марки Д-3 (шифр – 08) [1–4, 6–8, 10].

2. Установлены закономерности изменения электрокинетических свойств карбонатных наполнителей под действием модифицирующей обработки катионным крахмалом, заключающиеся в перезарядке частиц мела с $-16,7$ до $+9,0$ мВ и повышении положительного ζ -потенциала частиц мраморного кальцита с $+4,7$ до $+12,7$ мВ. Наибольшая интенсивность увеличения ζ -потенциала карбонатных наполнителей проявляется при их обработке низкомолекулярным катионным крахмалом со степенью замещения $0,035$ моль/моль в интервале расходов 0 – $1,00\%$. При этом наблюдается уменьшение абсолютной разницы между максимальным и минимальным значениями ζ -потенциала частиц мела с $68,6$ мВ до $29,2$ мВ и мраморного кальцита с $62,0$ мВ до $28,9$ мВ, что свидетельствует о значительном повышении однородности их электрокинетических свойств [1–3, 5, 10].

3. Установлены закономерности изменения гранулометрических характеристик карбонатных наполнителей под действием модифицирующей обработки катионным крахмалом, заключающиеся в увеличении наивероятнейшего радиуса частиц мела с $5,1$ мкм до $10,3$ – $25,7$ мкм (в 2 – 5 раз) и мраморного кальцита с $5,5$ мкм до $9,2$ – $18,7$ мкм (в $1,7$ – $3,4$ раза) в зависимости от вида используемого катионного крахмала. При этом модифицированные наполнители обладают наименьшей полидисперсностью частиц [1–3, 5, 10, 12].

4. Разработанная технология модифицирования карбонатных наполнителей включает обработку их 5% -ных водных суспензий раствором низкомолекулярного катионного крахмала со степенью замещения $0,035$ моль/моль и расходом $1,0\%$ от а.с. наполнителя в емкости, оборудованной перемешивающим устройством рамного типа с регулируемой частотой вращения в течение 15 – 20 мин. [7, 8].

5. Разработанная технология применения модифицированных катионным крахмалом карбонатных наполнителей включает их введение в бумажную массу после прохождения конических очистителей перед дозированием второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида [7, 8].

6. В результате промышленной апробации и внедрения на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака технологии модифицирования мраморного кальцита катионным крахмалом в производстве бумаги для печати установлено повышение ее белизны с 81,0 до 85,0 %, увеличение оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, повышение гладкости бумаги с 50 до 67 с и улучшение показателей разрешающей способности бумаги с 58 мкм до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к увеличению степени удержания наполнителя с 55,6 до 87,7 % и зольности бумаги с 6,2 до 9,7 % при одновременном повышении показателя сопротивления излому – с 149 до 264 д.п. [1, 2, 7–9, 11, 13, 14].

Рекомендации к практическому использованию результатов

К практическому использованию результатов диссертации рекомендуется:

1. Разработанная промышленная технология модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом. Установка для модифицирования наполнителей состоит из емкости для приготовления суспензии наполнителя, двух поочередно работающих емкостей для модифицирования наполнителя с перемешивающими устройствами рамного типа и частотными регуляторами, а также расходной емкости катионного крахмала, насосов, системы трубопроводов и вентиля [17]. Условия модифицирования карбонатных наполнителей низкомолекулярным катионным крахмалом со степенью замещения 0,035 моль/моль: расход катионного крахмала – 1,0 %, концентрация суспензии наполнителей – 5,0 %, продолжительность модифицирования – 15–20 мин.

2. Разработанная технология применения карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в композиции бумаги для печати. Модифицированные карбонатные наполнители следует вводить в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед дозированием второго компонента двойной системы удержания [15].

Промышленная апробация и внедрение разработанных технологий осуществлены на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака. Акты промышленных испытаний и акт внедрения представлены в приложении к диссертации.

С использованием разработанных технологий было выпущено более 160 тонн бумаги для печати. Фактически полученный экономический эффект составил 77,4 млн. бел. руб. Ожидаемый годовой экономический эффект составит 83,8 млн. бел. руб. в год.

Разработанные технологии могут найти применение на любом предприятии, выпускающем бумагу с использованием карбонатных наполнителей.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи

1. Пенкин, А. А. Модифицирование карбонатных наполнителей в производстве печатных видов бумаги / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2008. – № 5. – С. 42–47.
2. Пенкин, А. А. Влияние мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом, на печатные свойства бумаги / А. А. Пенкин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 305–310.
3. Пенкин, А. А. Использование природных карбонатных наполнителей в производстве печатных видов бумаги / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. А. Снопкова, Т. С. Селиверстова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 300–304.
4. Пенкин, А. А. Опытнo-промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 262–264.
5. Пенкин, А. А. Использование мраморного кальцита в качестве наполнителя в производстве бумаги для печати / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева, О. А. Новосельская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 265–267.
6. Пенкин, А. А. Модифицирование наполнителя в производстве бумаги для печати / А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. А. Бутько, Т. В. Соловьева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 185–188.

Материалы конференций

7. Пенкин, А.А. Ресурсосберегающая технология бумаги для печати с использованием модифицированного мраморного кальцита / Пенкин А.А., Темрук В.И., Соловьева Т.В. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г. / Бел. гос. технолог. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 308–312.
8. Пенкин, А.А. Разработка технологии модифицирования мраморного кальцита в промышленном производстве бумаги для печати / Пенкин А.А., Темрук В.И., Соловьева Т.В. // Научно-технические решения актуальных проблем на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности: материалы междунар. науч.-практ. семинара, Минск, 26–27 нояб. 2008 г. / Бел. гос. технолог. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 21–24.
9. Пенкин, А. А. Повышение удержания карбонатного наполнителя в композиции бумаги для печати / А.А. Пенкин, В.И. Темрук, Т.В. Соловьева // Энер-

го- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VII междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Науч.-исслед. центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Минск, 2007. – С. 194–198.

10. Пенкин, А.А. Использование модифицированного мраморного кальция в производстве бумаги для печати / А.А. Пенкин, В.И. Темрук, Т.В. Соловьева // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VII междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Науч.-исслед. центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Минск, 2007. – С. 199–203.

11. Пенкин, А.А. Влияние модифицирования карбонатного наполнителя катионным крахмалом на структурно-механические свойства бумаги / А.А. Пенкин, В.И. Темрук, Т.В. Соловьева // Дни науки – 2007: материалы III междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 апреля 2007 г. / Изд-во «Наука и образование»; редкол.: С.В. Екимов [и др.]. – Днепропетровск, 2007. – С. 70–73.

12. Пенкин, А.А. Флокулирующая способность катионного крахмала в композициях бумажного производства / А.А. Пенкин, Т.А. Бутько, В.И. Темрук // Становление современной науки – 2006: материалы I междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 окт 2006 г.: в 2 т. / Изд-во «Наука и образование»; редкол.: С.В. Екимов [и др.]. – Днепропетровск, 2006. – Т. 2. – С. 67–72.

13. Пенкин, А.А. Сокращение расхода волокнистых полуфабрикатов в производстве печатных видов бумаги / А.А. Пенкин, Т.В. Соловьева, В.В. Горжанов, В.И. Темрук // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VI междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 1–2 нояб. 2005 г.: в 2 ч. / Науч.-исслед. центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2006. – Ч. 2. – С. 278–282.

14. Пенкин, А.А. Повышение удержания наполнителя в композиции бумаги для печати / А.А. Пенкин, Т.В. Соловьева, В.В. Горжанов, В.И. Темрук // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 6–7 декаб. 2005 г. / Бел. гос. технолог. ун-т; редкол.: О. А. Атрощенко [и др.]. – Минск, 2005. – С. 307–309.

Заявки на выдачу патента Республики Беларусь

15. № а 20080486. Способ изготовления бумаги для печати с модифицированным карбонатным наполнителем. А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева. Дата подачи 16.04.2008.

16. № а 20080487. Композиция бумаги для печати, содержащая модифицированный карбонатный наполнитель. А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева, Т. П. Шкирандо. Дата подачи 16.04.2008.

17. № а 20090015. Способ модифицирования карбонатного наполнителя при изготовлении бумаги для печати. А. А. Пенкин, В. И. Темрук, Т. В. Соловьева. Дата подачи 06.01.2009.

РЕЗЮМЕ

Пенкин Антон Апатольевич

Карбонатные наполнители, модифицированные катионным крахмалом,
в технологии бумаги для печати

Карбонатные наполнители, катионный крахмал, модифицирование наполнителей, бумага для печати, степень удержания наполнителей, физико-механические свойства бумаги, печатные свойства бумаги

Объектами исследований являлись карбонатные наполнители в виде мраморного кальцита и мела, модификатор наполнителей – катионный крахмал, бумага для печати.

Цель диссертационной работы – научное обоснование и разработка технологии модифицирования карбонатных наполнителей катионным крахмалом и ее применение в производстве бумаги для печати.

Свойства карбонатных наполнителей и их изменения под действием катионного крахмала оценивали адсорбционным и седиментационным методами, сканирующей электронной и оптической микроскопией, микроэлектрофорезом; свойства модификатора – методами гель-хроматографии и ротационной вискозиметрии; комплекс физико-механических и печатных свойств бумаги характеризовали стандартными методиками, а также методикой, основанной на оценке качества печатного оттиска.

Проведением сравнительных исследований гранулометрических характеристик и электрокинетических свойств карбонатных наполнителей до и после их модифицирующей обработки катионным крахмалом установлено, что она приводит к образованию из частиц мела и мраморного кальцита положительно заряженных флокул, обладающих высокой степенью удержания в бумаге и способствующих повышению ее физико-механических и печатных свойств. На основании результатов исследований разработана технология и промышленная установка для модифицирования карбонатных наполнителей, которая для регулирования размера их частиц снабжена регулятором частоты вращения перемешивающего устройства. Технология применения модифицированных катионным крахмалом карбонатных наполнителей в производстве бумаги для печати включает их введение в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед дозированием второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида

Разработанные технологии прошли опытно-промышленную апробацию и внедрены на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака, что позволило освоить выпуск нового конкурентоспособного вида бумаги для печати – бумагу марки Д-3 (шифр – 08) с получением фактического экономического эффекта в размере 77,4 млн. бел. руб. и ожидаемого годового экономического эффекта – 83,8 млн. бел. руб. в год.

РЭЗІЮМЭ

Пенкін Антон Анатольевіч

Карбанатныя напаўняльнікі, мадыфікаваныя катыённым крухмалам,
у тэхналогіі паперы для друку

Карбанатныя напаўняльнікі, катыённы крухмал, мадыфікаванне напаўняльнікаў, папера для друку, ступень утрымання напаўняльнікаў, фізіка-механічныя ўласцівасці паперы, друкарскія ўласцівасці паперы

Аб'ектамі даследаванняў з'яўляліся карбанатныя напаўняльнікі ў выглядзе мармарнага кальцыту і мелу, мадыфікатар напаўняльнікаў – катыённы крухмал, папера для друку.

Мэта дысертацыйнай работы – навуковае абгрунтаванне і распрацоўка тэхналогій мадыфікавання карбанатных напаўняльнікаў катыённым крухмалам і яе выкарыстанне ў вытворчасці паперы для друку.

Уласцівасці карбанатных напаўняльнікаў і іх змяненні пад уплывам катыённага крухмалу ацэньвалі адсарбцыйным і седзіментацыйным метадамі, сканіруючай электроннай і аптычнай мікраскапіяй, мікраэлектрафарэзам; уласцівасці мадыфікатара – метадамі гель-храматаграфіі і ратацыйнай вісказіметрыі; комплекс фізіка-механічных і друкарскіх ўласцівасцей паперы характарызавалі стандартнымі метадыкамі, а таксама метадыкай, заснаванай на ацэнцы якасці друкарскага адбітку.

Правядзеннем параўнальных даследаванняў грануламетрычных і электракінетычных уласцівасцей карбанатных напаўняльнікаў да і пасля іх мадыфікуючай апрацоўкі катыённым крухмалам устаноўлена, што яна прыводзіць да ўтварэння з часцінак мелу і мармарнага кальцыту дадатна зараджаных флокул, якія валодаюць высокай ступенню ўтрымання ў паперы і спрыяюць павелічэнню яе фізіка-механічных і друкарскіх ўласцівасцей.

На падставе вынікаў даследаванняў распрацавана тэхналогія і прамысловая ўстаноўка для мадыфікавання карбанатных напаўняльнікаў, якая для рэгулявання памеру іх часцінак забяспечана рэгулятарам частаты вярчэння перамешваючага прыстасавання. Тэхналогія выкарыстання мадыфікаваных катыённым крухмалам карбанатных напаўняльнікаў у вытворчасці паперы для друку ўключае іх увядзенне ў папяровую масу пасля праходжання ёю канічных ачышчальнікаў перад дазіраваннем другога кампанента двайной сістэмы ўтрымання – аніённага поліакрыламіды.

Распрацаваныя тэхналогіі прайшлі вопытна-прамысловае выпрабаванне і ўкаранены на ВУП «Папяровая фабрыка» Дзяржзнака, што дазволіла асвоіць вытворчасць новага канукурэнтаздольнага віду паперы для друку – паперу маркі Д-3 (шыфр – 08) з атрыманнем фактычнага эканамічнага эфекту ў памеры 77,4 млн. бел. руб. і чакаемага гадавога эканамічнага эфекту – 83,8 млн. бел. руб. у год.

SUMMARY

Penkin Anton

Calcium carbonate fillers modified by cationic starch in technology of a printing paper

Calcium carbonate fillers, cationic starch, modifying of fillers, printing paper, physicommechanical properties, printing properties

The objects of dissertational investigation were calcium carbonate fillers in the form of marble and a chalk, the filler modifier – cationic starch and a printing paper.

The aim of dissertational investigation is scientific substantiation and working out of technology of modifying calcium carbonate fillers by cationic starch and its application in printing paper manufacture.

Properties of calcium carbonate fillers and their changes under action of cationic starch were estimated by sedimentation, microelectrophoresis and BET methods, scanning electronic and optical microscopy; properties of the modifier were estimated by methods of a gel-chromatography and rotational viscosimetry; a complex of physicommechanical and printing properties of a paper characterized standard techniques, and also a technique based on an estimation of quality of a print.

By carrying out of comparative researches of particle-size distribution characteristics and electrokinetic properties of calcium carbonate fillers before and after their modifying processing by cationic starch it is established, that it leads to formation from particles of a chalk and marble positively charged floccules, possessing high degree of first pass retention in a paper and giving to it high physicommechanical and printing properties. The investigation results have been used in the development of technology and the plant for modifying of calcium carbonate fillers by cationic starch. For regulation of particle-size distribution of modified fillers developed plant is supplied by a frequency regulator of the mixing device. The technology of application of modified calcium carbonate fillers in printing paper manufacture includes their introduction in paper stock after passage of cleaning device before introduction of the second component of retention aids system – anionic polyacrylamide

The developed technologies have passed industrial approbation and are introduced on the «Paper-mill» of Goznak. It has allowed to begin manufacture of a new competitive kind of a printing paper – a paper of D-3 mark (number - 08) with reception of actual economic benefit at a rate of 77,4 mln. belarusian rubles and expected annual economic benefit at a rate 83,8 mln. belarusian rubles per year

1206 ар.

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Научное издание

Пенкин Антон Анатольевич

**КАРБОНАТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
КАТИОННЫМ КРАХМАЛОМ, В ТЕХНОЛОГИИ
БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ответственный за выпуск А.А. Пенкин

Подписано в печать 29.04.2009. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,2.
Тираж 60 экз. Заказ 159

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.