

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА СВОЙСТВА ОФСЕТНОЙ БУМАГИ

The term "fillers" covers a wide range of finishes. In this article it will be limited to fillers used primarily to improve the printing capability, the whiteness and the brightness of the web. Most of these fillers are water dispersed systems formulated with one or more pigments, adhesive and certain additives to develop desirable properties. The article is devoted to problem of realization and organization process of offset paper filling with calcium carbonate. Calcium carbonate is either precipitated chemically or extracted from the earth. The precipitated form is more commonly used because of its chemical purity and fineness. It has brightness of about 92 GE and imparts certain desirable qualities for printing ink receptivity.

Введение. Применение наполнителей в композиции бумаги вызвано необходимостью экономии дорогостоящего целлюлозного сырья и в то же время возможностью повышения белизны и гладкости. При проклейке бумаги в кислой среде снижение гидрофобных свойств меньше всего вызывают двуокись титана, тальк и гипс, больше каолин, сульфат бария и сернистый цинк. Применение карбоната кальция в этом случае является нецелесообразным, так как он разлагается с образованием оксида кальция, усиливающего гидрофильные свойства бумаги. По химическому составу мел представляет собой почти чистый карбонат кальция CaCO_3 , содержащий 56% CaO и 44% CO_2 . В природных рудах мела содержатся также примеси оксидов кремния, магния, алюминия, железа и вода. Белизна мела может колебаться в довольно широких пределах – от 70–80 до 96%. Преобладающие размеры частиц мела ниже 5 мкм [1].

В зарубежной практике иногда пользуются искусственными карбонатами, получая их непосредственно в ролле или на специальных устройствах. Например, можно получить карбонат в ролле из хлористого кальция и соды. Искусственный карбонат кальция отличается высокой степенью дисперсности, хорошей кроющей способностью, химической чистотой и высокой белизной. Он применяется при выработке бумаги для печати. Иногда применяют его для наполнения папиросной бумаги, в которой он служит своеобразным регулятором горения бумаги [2].

Основная часть. Наполнители влияют на гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу, степень проклейки по штриховому методу), прочность (разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина), специальные свойства (разрушающее усилие во влажном состоянии, влагопрочность), а также на зольность и степень удержания.

По содержанию наполнителей все виды бумаги условно можно разбить на четыре группы: бумага с естественной зольностью волокна (без наполнителей), малозольная

(зольность до 5%), средней зольности (зольность до 15%) и высокозольная бумага (зольность выше 15%) [3].

Минеральные наполнители, вводимые в бумажную массу, не полностью удерживаются в бумаге. Значительная часть их уходит вместе с регистровой водой, и если не принимать соответствующих мер, потери наполнителя составят значительный процент. При надежной организации технологического процесса степень удержания наполнителей достигает 70–80%, тогда как при плохой организации процесса удержание может составлять лишь 30–40%. Степень удержания наполнителя Y – количество наполнителя N_6 , оставшееся в бумаге, выраженное в процентах от количества израсходованного свежего наполнителя N , вычисляется по формуле [4]

$$Y = N_6 \cdot 100 / N.$$

О содержании наполнителей в бумаге судят по ее зольности. Однако для точного технического расчета необходимо вводить соответствующие поправки на естественную зольность бумаги.

Зольность бумаги на содержание в ней наполнителя можно пересчитать по следующей формуле [4]:

$$N_6 = (A_6 - A_n)100 / (100 - p),$$

где N_6 – содержание абсолютно сухого наполнителя в абсолютно сухой бумаге, %; A_6 – зольность абсолютно сухой бумаги, %; A_n – естественная зольность волокна, %; p – потери массы наполнителя при прокаливании, %.

Потери при прокаливании зависят от вида наполнителя. Так, при прокаливании каолина теряется от 12 до 14% кристаллизационной воды, 19–21% необожженного гипса, 4–6% талька, а при прокаливании мела потери составляют около 40% за счет разложения карбоната кальция.

На степень удержания наполнителей в бумаге влияют свойства наполнителя и бумажной массы, степень ее помола, pH, обусловленный наличием в массе сернокислого алюминия или другой алюминиевой соли, наличием в массе проклеивающих веществ и других добавок, режим обезвоживания на бумагоделательной ма-

шине, степень использования оборотных вод в производстве и тип ловушки, а также применение специальных флокулирующих агентов, повышающих удержание наполнителей в бумаге. Грубодисперсные фракции наполнителей хорошо удерживаются в бумаге за счет фильтрации, а для удержания тонкодисперсных фракций необходимы процессы адсорбции и флокуляции частиц. Так, степень удержания в бумаге грубодисперсного наполнителя талька достигает 60–70% без применения каких-либо вспомогательных средств, тогда как степень удержания тонкодисперсного титанового пигмента в этих условиях составляет лишь 10–15%. При использовании вспомогательных средств (добавка сернокислого алюминия в сочетании с алюминатом натрия или с полиакриламидом) степень удержания титанового пигмента в бумаге достигает 85–90% [4].

Минеральные наполнители не имеют сродства к целлюлозе, их частицы в водной среде, как и волокна целлюлозы, заряжены отрицательно, вследствие чего они взаимно отталкиваются и наполнитель не адсорбируется волокном. Для того чтобы перезарядить частицы наполнителя или хотя бы снизить их заряд для преодоления силы отталкивания между волокном и наполнителем, необходимо прибавить в бумажную массу сернокислый алюминий или другую алюминиевую соль и создать оптимальный pH массы. При этом понижается абсолютное значение отрицательного потенциала как целлюлозы, так и наполнителя и даже перезаряжаются его частицы, приобретая положительный заряд, и адсорбируются волокном.

Удержание наполнителя также происходит за счет флокуляции его частиц. Адсорбция тонкодисперсных частиц наполнителя волокном вследствие понижения его отрицательного заряда, перезарядки и координационной связи с катионом алюминия хотя и позволяет значительно повысить удержание его в бумаге, однако не дает еще полного эффекта, который может быть получен флокуляцией тонкодисперсных частиц наполнителя. Флокуляция – наиболее важный метод повышения степени удержания наполнителей в бумаге. В качестве флокулянтов можно применять клей Свеена, активированный силикат, манногалактаны из растительных камедей, полиакриламид, полиимин, эпихлоргидрин, катионный крахмал, алюминат натрия и др. [2]. Клей Свеена и активированный силикат в настоящее время применяются реже, так как они менее эффективны и не способствуют улучшению обезвоживания бумажного полотна, тогда как полиакриламид и другие новые флокулянты улучшают его обезвоживание на сетке бумагоделательной машины вследствие флокуляции мелкого волокна и облегчают высушивание бумаги. К то-

му же приготовление активного силиката более сложно, нежели остальных флокулянтов.

Цель работы – изучение влияния карбоната кальция на свойства офсетной бумаги при проклейке в нейтральной среде в режиме гетерадагуляции.

Для достижения поставленной цели были изготовлены образцы бумаги массой 80 г/м², проклеенные в нейтральной среде и содержащие различное количество осажденного карбоната кальция. В качестве исходного волокнистого сырья использовали 20% сульфатной хвойной беленой целлюлозы, 40% сульфитной хвойной беленой целлюлозы и 40% сульфатной беленой лиственной целлюлозы. Степень помола волокна составляла 36–42°ШР. Проклейка осуществлялась с помощью разработанного на кафедре химической переработки древесины проклеивающего материала (клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н), полученного путем модификации смоляных кислот канифоли моноэфирами малеинового ангидрида с высшими алифатическими *n*-спиртами фракции C₁₂–C₁₈. Из пастообразного продукта, содержащего 55% сухих веществ, получали 2%-ную гидродисперсию модифицированной канифоли (ГМК). Процесс канифольной проклейки проводили в нейтральной среде (pH 6,5–7,2). Расход карбоната кальция изменяли от 0 до 30% от а. с. в. (абсолютно сухого волокна).

Расход ГМК был постоянным и составлял 0,8% от а. с. в. Расходы коагулянта (сульфата алюминия) и влагопрочной добавки Melapret были также постоянными и составляли 1,8% и 0,015% от а. с. в. соответственно. Для полученных образцов офсетной бумаги определяли гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу, степень проклейки по штриховому методу), прочность (разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина), специальные свойства (разрушающее усилие во влажном состоянии, влагопрочность), а также зольность и степень удержания карбоната кальция.

Установлено, что при увеличении расхода карбоната кальция впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу повышается (рис. 1, а), т. е. гидрофобность бумаги ухудшается. Действие карбоната кальция на показатель впитываемости объясняется тем, что частицы наполнителя разъединяют волокна и понижают межволоконные силы связи в бумажном листе, что приводит к повышению пористости [4]. Пористость способствует облегчению проникновения влаги.

Степень проклейки по штриховому методу (рис. 1, б) при введении в структуру карбоната кальция до содержания золы в образцах офсетной бумаги 10% ухудшается незначительно.

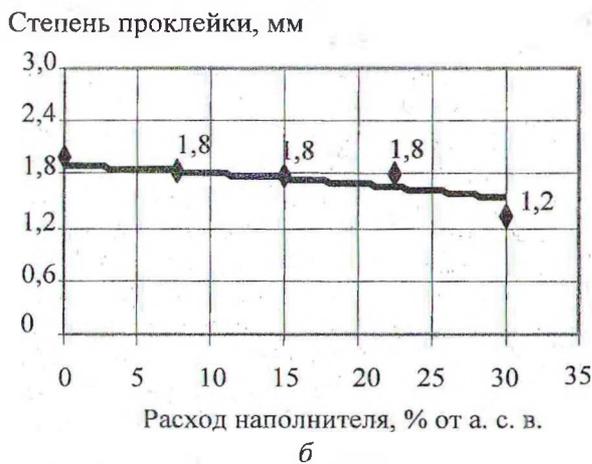
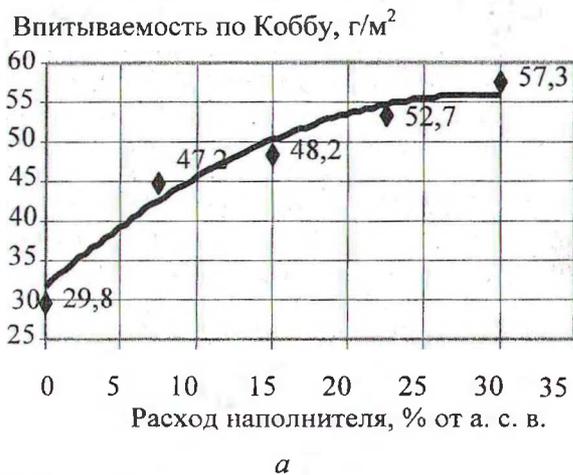


Рис. 1. Влияние расхода карбоната кальция на гидрофобность образцов бумаги

Рис. 2. Влияние расхода карбоната кальция на прочность образцов бумаги

Это может происходить из-за того, что процесс проклейки бумаги протекает в режиме гетероадагуляции, т. е. алюмосоляные комплексы, осаждаемые на волокне, имеют однородные мелкодисперсные размеры. Они не препятствуют фиксированию более крупных частиц наполнителя в структуре бумажного листа до определенного значения зольности бумаги (приблизительно до 10%). Влияние проклеивающего вещества на степень удержания наполнителя в структуре бумаги еще не достаточно изучено и будет исследоваться в дальнейших экспериментах по наполнению бумаги и картона.

Прочность бумаги при увеличении расхода наполнителя также снижается (рис. 2, а, б), поскольку уменьшается количество межволоконных водородных сил связи. Понижение механической прочности допускается до некоторых критических значений, и это компенсируется повышением степени белизны и других печатных свойств офсетной бумаги.

Поэтому в структуру данного вида бумаги необходимо вводить столько карбоната кальция, чтобы прочностные показатели производимой продукции были на уровне регламентированных значений.

Специальные свойства (рис. 3, а, б) – влагонепрочность и разрушающее усилие во влажном состоянии – при увеличении расхода карбоната кальция снижаются.

Это происходит из-за уменьшения количества водородных сил связей. Наполнитель увеличивает пористость бумаги, тем самым увеличивает доступность волокна к проникновению влаги.

Также было получено, что при увеличении расхода карбоната кальция до 30% от а. с. в. зольность бумаги повышается до 11% (рис. 4, а). Это говорит о том, что степень удержания его в бумаге, проклеенной в нейтральной среде, является достаточно высокой (рис. 4, б).

Осажденный карбонат кальция удерживается в структуре образцов офсетной бумаги как чисто механически (при фильтрации через волокнистый фильтр задерживаются частицы крупнее пор), так и вследствие коллоидно-химических процессов, включающих явления адсорбции частиц карбоната кальция волокном, перезарядки или понижения их электрического потенциала, а также флокуляции и агрегации. Белизну образцов бумаги, содержащей различное количество карбоната кальция (CaCO_3), определяли на фотоколориметре отражения.

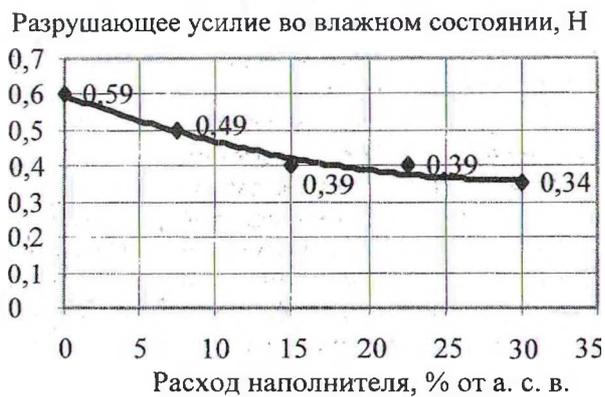
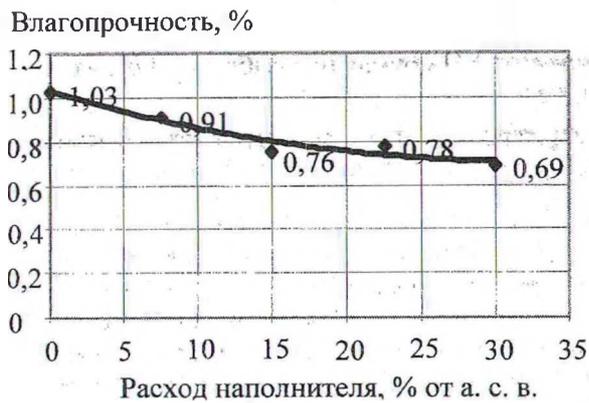


Рис. 3. Влияние расхода карбоната кальция на специальные свойства образцов бумаги

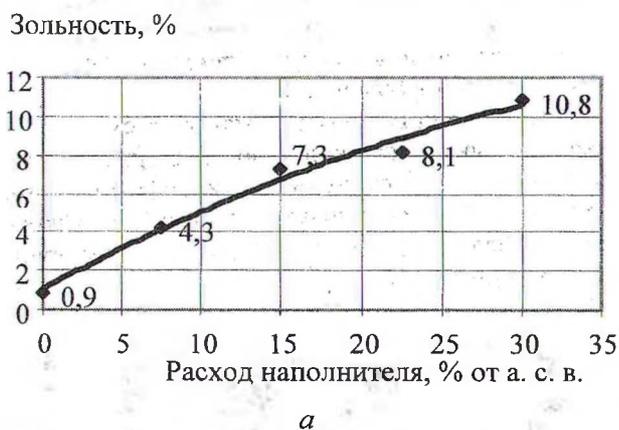


Рис. 4. Влияние расхода карбоната кальция на зольность и степень удержания наполнителя

В таблице представлены данные, характеризующие белизну образцов бумаги.

Таблица
Влияние карбоната кальция на белизну

Расход карбоната кальция, % от а. с. в.	Белизна, %
0,0	82
7,5	86
15,0	87
22,5	88
30,0	88

Из данных таблицы видно, что при увеличении содержания в бумаге карбоната кальция от 0 до 15% происходит наиболее заметное увеличение белизны. Дальнейшее увеличение содержания карбоната кальция практически не влияет на степень белизны. Осветляющее действие, или способность наполнителя сообщать белизну бумаге, зависит от степени дисперсности и кроющей способности наполнителя [4]. Поэтому грубодисперсный наполнитель, такой как природный карбонат кальция, придает меньшее осветляющее действие при одной и той же степени белизны, чем мелкодисперсный осажденный карбонат кальция.

Закключение. Таким образом, присутствие в структуре офсетной бумаги карбоната кальция снижает гидрофобные и прочностные показатели офсетной бумаги, причем зольность и степень удержания наполнителя также снижаются, но находятся на достаточно высоком уровне. Это компенсируется улучшением белизны и других печатных свойств, так как мелкодисперсный CaCO_3 придает большую белизну. Применение карбоната кальция в композиции офсетной бумаги позволяет заменить около 25% целлюлозы.

Литература

1. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
2. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 440 с.
3. Горські, Г. М. Технологія паперы і картону / Г. М. Горські. – Мінск: БДТУ, 2003. – 246 с.
4. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 696 с.