

ПРОКЛЕЙКА БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

For providing rosin sizing of paper and cardboard in the neutral environment while heteroadagulation it is necessary to monitor the process of electrolytic coagulation of hydrodispersion of modified rosin in the way of direct change of hydroconnection form contents in the electrolytic solution. The colloidal-chemical properties of neutral and high-rosin hydrodispersions of the modified rosin and the contents of aluminum hydroxocombinations in microheterogeneous influence on deposits peptization. The character of colloidal-chemical interactions of components while rosin sizing of paper and cardboard depends on structure of disperse phase of hydrodispersion of the modified rosin and the contents of aluminum hydroxocombinations $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ and $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ in microheterogeneous system.

Введение. Для проклейки широкого ассортимента бумаги и картона применяют продукты модификации талловой канифоли [1], содержащие 50–70% сухих веществ и 40–80% свободных смоляных кислот. После разбавления водой таких пастообразных продуктов получают 2–5%-ные гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК), содержащие отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы.

Традиционная технология канифольной проклейки бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистую суспензию расчетных количеств ГМК и электролита. В качестве последнего применяют 5–10%-ный раствор сульфата алюминия [2], содержащий гидроксосоединения алюминия (ГСА) [3].

Образовавшиеся коагуломы агрегируются и формируют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных волокон. Поэтому протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции диктует необходимость увеличения расходов ГМК и электролита. Это увеличивает затраты на проклейку и повышает себестоимость готовой продукции.

К перспективным способам повышения гидрофобности бумаги и картона относится перевод процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет обеспечения пептизации коагулятов. Образовавшиеся мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы равномерно распределяются и прочно фиксируются на волокнах. Поэтому высокие адгезионные свойства пептизированных частиц способствуют повышению удержания их в структуре бумаги и картона и позволяют уменьшить затраты на проклейку.

Цель работы – разработка ресурсосберегающей технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

Основная часть. Объектом исследования являлись образцы бумаги и картона массой 70 и 340 г/м². Их изготавливали из волокнистой суспензии, проклеенной ГМК (расход 1,5% от а. с. волокна) в присутствии различных форм ГСА. Содержание электролита (*R*) [3] увеличивали от 0,006 до 54,0 мас. ч. в пересчете на 1 мас. ч. дисперсной фазы ГМК.

В качестве волокнистого полуфабриката использовали целлюлозу сульфитную беленую из хвойной древесины (ГОСТ 3914–89), размолотую до степени помола 40°ШР в лабораторном ролле при концентрации волокнистой суспензии 1%.

Для проклейки волокнистой суспензии применяли 2%-ную ГМК, полученную разбавлением водой пастообразной клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-017-95) [4, 5], содержащей (50 ± 5)% сухих веществ и (45 ± 5)% свободных смоляных кислот. Частицы дисперсной фазы в исходной ГМК имели средний диаметр $d_0 = 180$ нм [6].

В качестве электролита применяли 5%-ные растворы сульфата алюминия (ГОСТ 12966–85), отличающиеся значениями pH и, следовательно, содержанием в них форм ГСА [3]; эти данные представлены в табл. 1. Величину pH раствора сульфата алюминия целенаправленно изменяли путем добавления к нему 0,5 н. раствора HCl или 25%-ного раствора NH₄OH.

Работу проводили в два этапа. На первом этапе изучали особенности коагуляции ГМК в зависимости от содержания в дисперсной системе электролита ($\ln R$) и pH его раствора; для этого были установлены и изучены зависимости влияния $\ln R$ на мутность дисперсной системы (τ , см⁻¹), скорость коагуляции ГМК ($W \cdot 10^{-2}$, см⁻¹·с⁻¹), диаметр частиц проклеивающих комплексов (d , нм) и их ξ -потенциал. Полученные зависимости позволили не только установить первую и вторую области быстрой коагуляции ГМК, но и определить условия, при которых протекает пептизация коагулятов.

Таблица 1

Содержание форм гидроксосоединений алюминия, %, в зависимости от рН раствора электролита

рН	Форма 1	Форма 2	Форма 3	Форма 4	Форма 5
1,95	100	—	—	—	—
2,70	25	75	—	—	—
3,50	15	85	—	—	—
3,75	12	88	—	—	—
4,30	8	77	15	—	—
5,30	—	40	55	—	—
6,80	—	10	72	18	—
9,10	—	—	5	83	12

На втором этапе исследовали влияние расхода электролита ($\ln R$) и содержания в нем форм ГСА на гидрофобность образцов бумаги и картона в первой и второй областях быстрой коагуляции и в области пептизации, обеспечивающей протекание процесса канифольной проклейки в режиме гетероадагуляции.

Значения τ рассчитывали по формуле

$$\tau = 2,3 \cdot D / L,$$

где D — оптическая плотность дисперсной системы, L — ширина кюветы.

Значения D определяли турбидиметрическим методом на электрофотокolorиметре КФК-2 (длина волны 440 нм, $L = 0,506 \cdot 10^{-2}$ м). Значения W рассчитывали по формуле [7]

$$W = \Delta\tau / \Delta t$$

через промежуток времени $\Delta t = 5,0$ мин. Значения ξ -потенциала частиц определяли методом макроэлектрофореза [8]. Величину d определяли по методу Геллера [9], а также на электронном микроскопе ЭМ-125. Если значения d превышали $1/3$ длины световой волны, то применяли градуировочные кривые [10].

Образцы бумаги и картона изготавливали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия). После обезвоживания их сушили при 105°C в течение 4 мин, а затем для спекания и плавления частиц проклеивающих комплексов [11] термообработывали при 125°C в течение 1 мин. Гидрофобность образцов бумаги и картона характеризовали поглощением воды путем их одностороннего смачивания в течение 30 с (Y_1 , г/м²) и степенью проклейки по штриховому методу (Y_2 , мм). На рис. 1 представлены зависимости влияния содержания электролита ($\ln R$) и рН его раствора на мутность дисперсной системы τ (а), скорость коагуляции ГМК W (б) и диаметр частиц клеевого осадка d (в).

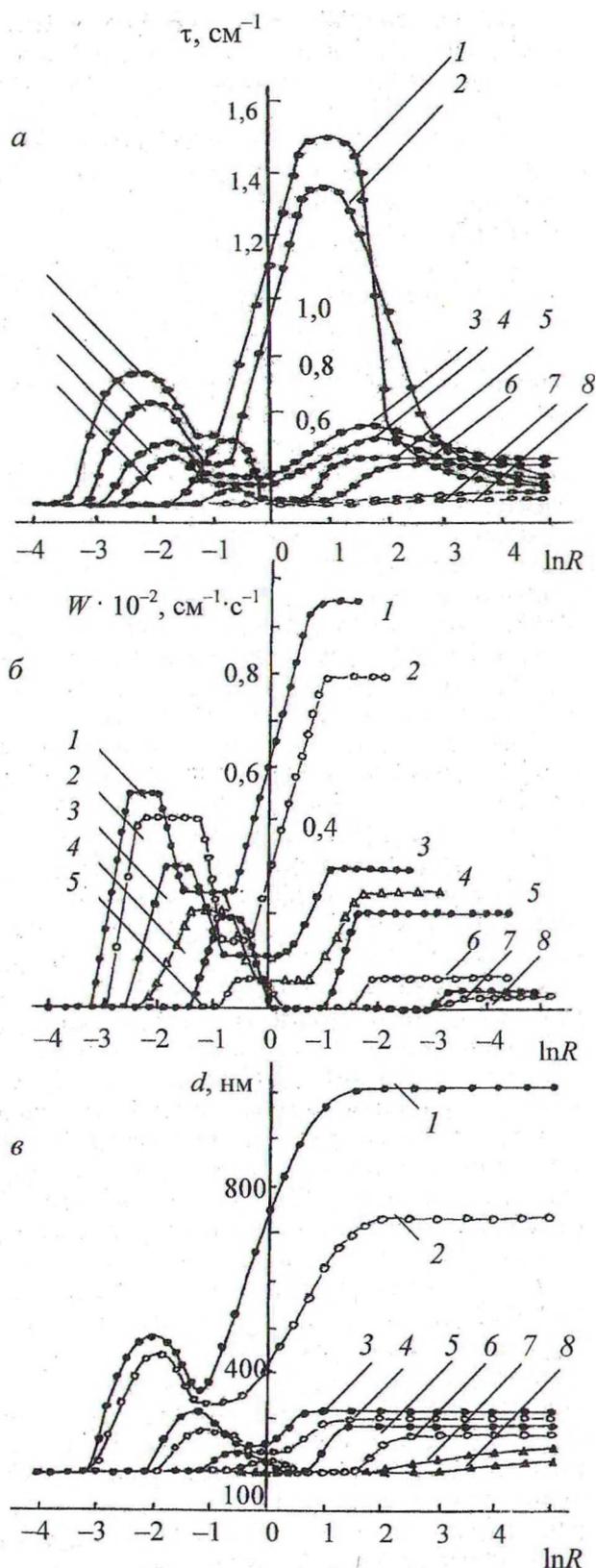


Рис. 1. Зависимость мутности (τ , cm^{-1}) (а), скорости коагуляции ($W \cdot 10^{-2}$, $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (б) и диаметра проклеивающих частиц (d , нм) (в) от содержания в дисперсной системе электролита ($\ln R$) при рН его раствора: 1 — 1,95; 2 — 2,70; 3 — 3,50; 4 — 3,75; 5 — 4,30; 6 — 5,30; 7 — 6,80; 8 — 9,10

Из зависимостей, представленных на рис. 1, определены первая и вторая области быстрой коагуляции ГМК и установлена область пептизации.

Из рис. 1 следует, что увеличение pH раствора электролита от 1,95 до 9,10 приводит к заметному уменьшению τ (а) и W (б) за счет снижения d (в).

Особенностью коагуляции ГМК при заданном содержании в нем форм ГСА является наличие двух областей быстрой коагуляции, о чем свидетельствует увеличение τ и W , и области пептизации, когда $\tau = \text{const}$ и $W \rightarrow 0$.

Получено, что быстрая коагуляция наиболее ярко проявляется при введении в ГМК электролита, имеющего pH 1,95 (кривая 1) и 2,70 (кривая 2). В первой области быстрой коагуляции при $-2,8 < \ln R < -1,2$ диаметр частиц клевого осадка d находится в пределах 380–450 нм. Во второй области быстрой коагуляции, когда $0,4 < \ln R < 1,5$, продолжается процесс агрегирования частиц и значения d возрастают до 720–1150 нм.

Установлено, что процесс пептизации протекает частично, так как τ равна $0,510 \text{ см}^{-1}$ при использовании электролита с pH 1,95 и $0,243 \text{ см}^{-1}$ при использовании электролита с pH 2,70. В то же время для исходной ГМК $\tau = 0,276 \text{ см}^{-1}$. При пептизации коагулятов, когда $-1,2 < \ln R < -0,8$, W уменьшается в 3–4 раза и составляет $0,27 \cdot 10^{-2}$ и $0,12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при использовании электролита с pH 1,95 и 2,70 соответственно. Пептизированные частицы имеют диаметр 300–360 нм.

При повышении pH раствора электролита до 3,50 (кривая 3) и 3,75 (кривая 4) снижается d до 300–320 и 270–280 нм соответственно; это характерно как для первой, так и для второй областей быстрой коагуляции. В области пептизации, когда используется электролит в количестве $-0,8 < \ln R < 0,6$, W снижается до $0,11 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; пептизированные частицы имеют диаметр в пределах 190–200 нм.

Установлено, что растворы электролита с pH 6,80 (кривая 7) и 9,10 (кривая 8) не оказывают заметного влияния на протекание коагуляционного процесса, так как $\tau < 0,325 \text{ см}^{-1}$, $W < 0,025 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $d < 200 \text{ нм}$. Вероятно, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ (форма 4) и в особенности $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ (форма 5) оказывают стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы ГМК.

Проклеивающие комплексы отличаются величиной ξ -потенциала (рис. 2). Установлено, что для получения пептизированных частиц в дисперсной системе должно присутствовать оптимальное количество форм ГСА.

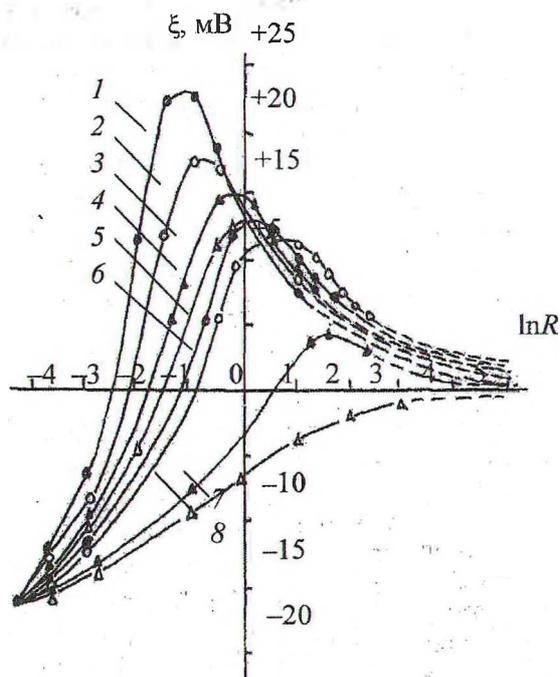


Рис. 2. Зависимость ξ -потенциала проклеивающих комплексов от содержания в дисперсной системе электролита ($\ln R$) при pH его раствора:
1 – 1,95; 2 – 2,70; 3 – 3,50; 4 – 3,75;
5 – 4,30; 6 – 5,30; 7 – 6,80; 8 – 9,10

Пептизированные частицы являются мелкодисперсными и положительно заряженными. Они обладают повышенными адгезионными свойствами, благодаря чему, как видно из табл. 2, возрастает их степень удержания (СТУ) в структуре образцов бумаги и картона.

Из табл. 2 видно, что пептизированные частицы улучшают гидрофобность бумаги и картона за счет обеспечения процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции. Степень удержания пептизированных частиц (СТУ) в структуре образцов бумаги и картона возрастает от 80,7 до 94,5%, в то время как для коагулятов, полученных в первой и второй областях быстрой коагуляции ГМК, СТУ не превышает 60,0–78,6 и 52,0–72,4% соответственно. При использовании электролита с pH 6,80 гидрофобность образцов бумаги и картона практически отсутствует, так как $Y_1 > 52 \text{ г/м}^2$ и $Y_2 < 0,2 \text{ мм}$.

Пептизированные частицы придают образцам бумаги и картона высокую гидрофобность, так как поглощение воды при одностороннем их смачивании (Y_1) и степень проклейки по штриховому методу (Y_2) составляют 10–12 г/м^2 и 2,4 мм соответственно. При этом pH** проклеиваемой волокнистой суспензии находится в нейтральной области.

Зависимости, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что вид и свойства волокнистого сырья оказывают существенное влияние на свойства бумаги и картона.

Влияние pH раствора электролита на R^* , pH* дисперсной системы, d , pH** проклеенной волокнистой суспензии, СТУ и гидрофобность образцов бумаги и картона (Y_1 и Y_2) при канифольной проклейке в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции

pH	R^* , мас. ч. / мас. ч.	pH* дисперсной системы	d , нм	pH** проклеенной волокнистой суспензии	СТУ, %	Y_1 , г/м ²	Y_2 , мм
Гомокоагуляция (первая область быстрой коагуляции ГМК)							
1,95	0,08–0,14	6,6–6,8	400–450	6,6–6,8	60,0	28–35	1,8
2,70	0,12–0,17	6,7–6,9	380–420	6,7–6,9	63,2	22–24	2,0
3,50	0,14–0,22	6,8–7,0	300–320	6,8–7,0	67,4	18–21	2,2
3,75	0,17–0,27	6,9–7,1	270–280	6,9–7,1	68,7	17–20	2,2
4,30	0,45–0,67	7,0–7,2	220–230	7,0–7,2	74,4	14–16	2,2
5,30	0,49–0,72	7,1–7,3	200–210	7,1–7,3	78,6	13–15	2,2
6,80	Более 24,53	7,2–7,5	190–210	7,2–7,5	43,5	52–54	0,2
Гомокоагуляция (вторая область быстрой коагуляции ГМК)							
1,95	2,70–4,05	5,8–6,0	900–1150	5,8–6,0	52,0	30–38	1,6
2,70	2,22–4,48	5,9–6,1	720–750	5,9–6,1	56,1	25–29	1,8
3,50	3,24–7,38	6,0–6,2	300–320	6,0–6,2	62,4	23–25	2,0
3,75	3,55–7,64	6,1–6,3	270–280	6,1–6,3	64,6	22–24	2,2
4,30	3,89–8,10	6,4–6,6	220–230	6,4–6,6	68,7	20–22	2,2
5,30	7,38–12,54	6,5–6,7	200–210	6,5–6,7	72,4	19–21	2,2
Гетероадагуляция (область пептизации коагулятов)							
1,95	0,22–0,55	6,0–6,2	320–360	6,0–6,2	80,7	13–20	2,2
2,70	0,36–0,67	6,2–6,5	300–340	6,2–6,5	83,2	12–15	2,4
3,50	0,42–2,22	6,4–6,7	200	6,4–6,7	85,5	11–13	2,4
3,75	0,53–2,64	6,6–6,9	190	6,5–6,9	86,3	10–13	2,4
4,30	0,67–3,82	6,7–7,0	180	6,7–7,0	90,1	10–12	2,4
5,30	1,49–4,95	6,8–7,2	180	6,8–7,2	94,5	10–12	2,4

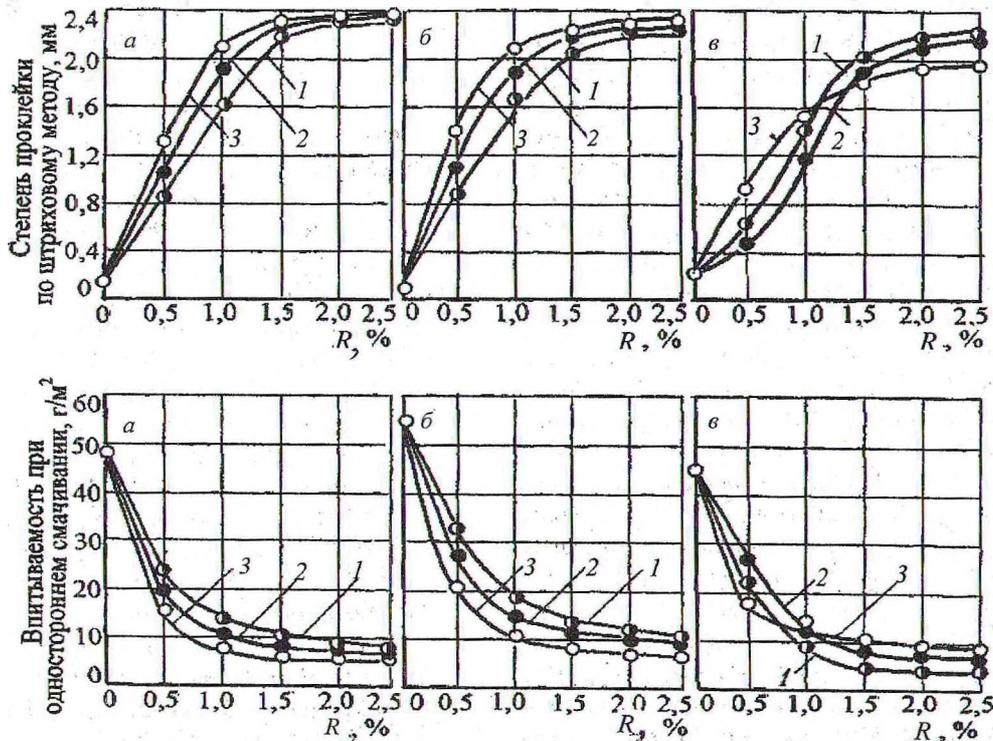


Рис. 3. Гидрофобность образцов бумаги, изготовленных из различных видов волокнистого сырья, в зависимости от расхода высокосмоляной ГМК:
 а – целлюлоза сульфатная белая хвойная; б – целлюлоза сульфатная белая из лиственных пород древесины; в – макулатура белая

В данном случае образцы бумаги массой 80 г/м^2 изготавливали из целлюлозы беленой сульфатной хвойной (а), целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины (б) и макулатуры белой (в). Степень помола массы для всех волокнистых полуфабрикатов составляла 40°ШР .

В качестве проклеивающего материала использовали три вида высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, отличающихся видом используемой канифоли (кривая 1 – 100% талловой канифоли, кривая 2 – 50% талловой и 50% живичной канифоли и кривая 3 – 100% живичной канифоли). Расход (R) этой ГМК увеличивали от 0,5 до 2,5% от а. с. волокна. Коагуляцию высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н осуществляли с использованием раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Для образования пептизирующихся коагулятов необходимо выполнение важного условия, а именно соотношение между дисперсной фазой ГМК и электролитом должно составлять 1 : 1,3.

Для обеспечения пептизации коагулятов в массу добавляли электролит в количестве 1 : 0,6. Суммарное содержание электролита в системе соответствовало соотношению 1 : 1,9. Полученные пептизированные частицы имели размер 180 нм и ξ -потенциал в пределах от +28 до +35 мВ. Получено, что высокими гидрофобными свойствами обладают образцы бумаги, изготовленные из целлюлозы сульфатной беленой хвойной (рис. 3, а). При $R = 1,5$ степень проклейки по штриховому методу достигает максимальных значений, равных 2,4 мм, а впитываемость при одностороннем смачивании, наоборот, минимальных значений ($5\text{--}10 \text{ г/м}^2$). При использовании целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины (рис. 3, б) аналогичной гидрофобностью обладают образцы бумаги $R = 1,7$. При этом вид используемой канифоли не изменяет представленную выше закономерность. Однако использование макулатуры белой, как видно из рис. 3, в, не позволяет достичь высоких гидрофобных свойств даже при повышенном расходе проклеивающего материала.

Заключение. Для проведения канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции необходимо обеспечить пептизацию коагулятов. Пептизированные частицы являются мелкодисперсными и положительно заряженными, что обеспечивает равномерное распределение и высокую адгезию их к поверхности отрицательно заряженных волокон. Следствием этого является повышение гидрофобности бумаги

и картона на 15–25% отн. Установлено, что перевод процесса проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный режим гетероадагуляции позволяет уменьшить расходы гидродисперсии модифицированной канифоли на 30–40% и коагулянта в 1,5–4,0 раза.

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. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В. Е. Гурьянов [и др.] // Исследования в области производства бумаги. – М., 1975. – № 10. – С. 187–193.
3. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
4. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: пат. 2820 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин [и др.]; заявитель БГТУ. – № 970468; заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 4. – С. 115.
5. Бумажная масса: пат. 2816 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 11/00, 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А. И. Ламоткин [и др.]; заявитель БГТУ. – № 970467; заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 4. – С. 112.
6. Электролитная коагуляция клеевых канифольных эмульсий / Н. В. Черная [и др.] // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук, 2001. – № 4. – С. 101–103.
7. Нейман, Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: ВГУ, 1980. – 236 с.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М., 1986. – С. 93–95, 113–115, 123–125.
9. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 234 с.
10. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Химия, 1982. – 246 с.
11. Влияние режима сушки на свойства проклеенной бумаги / Н. В. Черная [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – Т. 6, 2001. – № 4. – С. 90–93.