

**ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НА КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА**

The peptization process of the residues permits to perform the resin sizing of paper and cardboard in heteroadagulation mode.

Центральной проблемой канифольной проклейки бумаги и картона является обеспечение гетероадагуляции микрогетерогенных систем. При этом положительно заряженные мелкодисперсные и равнопотенциальные частицы равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности отрицательно заряженных растительных волокон.

Предварительно проведенные нами исследования показали, что при оптимальной концентрации электролита и регулировании содержания в нем ионов-коагуляторов и их зарядов такие частицы можно получить путем пептизации осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли.

Пептизированные частицы обладают повышенными адгезионными свойствами, что приводит к увеличению степени удержания их в структуре бумаги и картона и, следовательно, улучшению их гидрофобных свойств при максимальном сохранении межволоконных сил связей.

Поэтому проблема обеспечения гетероадагуляции микрогетерогенных систем является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Современная теория и технология канифольной проклейки бумаги и картона основана на перезарядке частиц дисперсной фазы гидродисперсий модифицированной канифоли с использованием электролита.

В качестве электролита широко применяется раствор сульфата алюминия [1, 2] при повышенном содержании в нем гексаакваалюминиевых ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$ . Образовавшиеся осадки, как правило, являются разновеликими, разнопотенциальными и преимущественно грубодисперсными; они не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон [3, 4]. Поэтому процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции. Следствием этого является уменьшение, во-первых, степени удержания осадков в структуре бумаги и картона, что сопровождается ухудшением их гидрофобных свойств, и, во-вторых, межволоконных сил связей, что вызывает снижение их прочностных свойств.

Цель исследований – изучение влияния пептизированных частиц на гидрофобные и прочностные свойства бумаги и картона.

В качестве проклеивающего материала использовали 2,0%-ную гидродисперсию модифицированной канифоли ТМВС-2Н, технология получения [5] и применения [6, 7] которой разра-

ботана на кафедре химической переработки древесины УО БГТУ. Содержание гидродисперсии в микрогетерогенной системе было постоянным и составляло 1,5% от а. с. волокна. Следует отметить, что после введения гидродисперсии в 1,0%-ную волокнистую суспензию (2,2 и 218,8 г воды) ее концентрация уменьшалась от 2,00 до 0,02%. Установлено [8], что частицы дисперсной фазы в исходной 0,02%-ной гидродисперсии имеют диаметр 180 нм и  $\xi$ -потенциал  $-15,4$  мВ.

Пептизированные частицы получали из осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н. Для этого в микрогетерогенную систему дозировали электролит в оптимальном количестве ( $R^*$ , мас. ч. / мас. ч.) при известном содержании в нем ионов-коагуляторов, заряд которых зависит от рН раствора электролита [9].

Основные свойства пептизированных частиц приведены в табл. 1. В зависимости от условий процесса электролитной коагуляции они имеют  $\xi$ -потенциал от  $+4,7$  до  $+22,5$  мВ; их степень удержания (СТУ) в структуре бумажного листа возрастает до 94,5% (режим гетероадагуляции), в то время как при проклейке волокнистой суспензии в режиме гомокоагуляции СТУ не превышает 68,0%. Этот положительный эффект достигается за счет целенаправленного изменения содержания в микрогетерогенной системе ионов-коагуляторов и их зарядов путем повышения рН раствора электролита от 1,95 до 4,30–5,30. Дальнейшее повышение рН раствора электролита от 6,80 до 9,10 приводит к снижению  $\xi$ -потенциала частиц от  $+4,7$  до  $-0,5$  мВ и уменьшению СТУ от 48,4 до 36,4%.

Таблица 1

**Влияние рН раствора электролита на  $R^*$ ,  $\xi$ -потенциал, рН\* дисперсной системы и СТУ пептизированных частиц в структуре бумажного листа**

рН	$R^*$ , мас. ч. / мас. ч.	$\xi$ -потенциал, мВ	рН* дисперсной системы	СТУ, %
1,95	0,22–0,55	+22,5	6,0–6,2	80,7
2,70	0,36–0,67	+17,5	6,2–6,5	83,2
3,50	0,42–2,22	+14,8	6,4–6,7	85,5
3,75	0,53–2,64	+14,3	6,6–6,9	86,3
4,30	0,67–3,82	+13,6	6,7–7,0	90,1
5,30	1,49–4,95	+12,4	6,8–7,2	94,5
6,80	4,06–8,17	+4,7	7,0–7,5	48,4

Влияние pH раствора электролита на свойства образцов бумаги, содержащей пептизированные частицы

Условия проклейки волокнистой суспензии				pH* волокнистой суспензии перед обезвоживанием	Свойства образцов бумаги			
pH раствора электролита	Расход ТМВС-2Н, % от а. с. волокна	Расход электролита, % от а. с. волокна	Соотношение клей : электролит		Степень проклейки по штриховому методу, мм	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>	Разрывная длина, м	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м <sup>2</sup>
Образцы бумаги, изготовленной из проклеенной волокнистой суспензии								
1,95	1,5	1,2	1 : 0,80	6,0–6,2	2,2	13–20	6050	54,18
2,70	1,5	1,3	1 : 0,87	6,2–6,5	2,4	12–15	6170	60,45
3,50	1,5	1,4	1 : 0,93	6,4–6,7	2,4	11–13	7250	73,00
3,75	1,5	1,6	1 : 1,06	6,6–6,9	2,4	10–13	7030	74,16
4,30	1,5	1,8	1 : 1,20	6,7–7,0	2,4	10–12	7580	77,07
5,30	1,5	2,0	1 : 1,33	6,8–7,2	2,4	10–12	7700	77,56
6,80	1,5	54,5	1 : 36,33	7,0–7,5	0,2	60–70	6750	75,94
Образцы бумаги, изготовленной из непроклеенной волокнистой суспензии								
–	–	–	–	7,6	–	92	5800	43,00

Величину СТУ определяли путем экстрагирования образцов бумаги в этиловом спирте [1] и рассчитывали [10] по данным электронно-микроскопического и турбидиметрического методов анализа [11], учитывая диаметр пептизированных частиц ( $d^*$ ),  $\xi$ -потенциал которых определяли методом макроэлектрофореза [11].

Объектом исследования являлись образцы бумаги (80 г/м<sup>2</sup>) и картона (340 г/м<sup>2</sup>), полученные из проклеенной 1%-ной волокнистой суспензии и содержащие пептизированные частицы. Для полученных образцов бумаги определяли гидрофобные и прочностные свойства (табл. 2), для образцов картона эти показатели качества на 25–30% выше. В качестве волокнистого полуфабриката использовали сульфатную беленую целлюлозу, размолотую до степени помола 40 °ШР.

Для сравнения изготовлены и испытаны образцы бумаги и картона, содержащие осадки, полученные при электролитной коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли ТМВС-2Н в областях первой (числитель) и второй (знаменатель) зон быстрой коагуляции. Гидрофобные и прочностные свойства образцов бумаги представлены в табл. 3.

Для достижения поставленной цели в волокнистую суспензию, содержащую гидродисперсию ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97), дозировали расчетные количества 5%-ного раствора электролита, в качестве которого применяли сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85) с заданным содержанием в нем ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ ,  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  и  $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ .

Известно [4], что в растворе сульфата алюминия (pH 1,95) присутствуют ионы-коа-

гуляторы  $Al(H_2O)_6^{3+}$  (100%), а при pH 2,70 –  $Al(H_2O)_6^{3+}$  (25%) и  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  (75%). Повышение pH раствора сульфата алюминия до 3,50 (3,75) приводит к тому, что в нем присутствуют 15 (12)%  $Al(H_2O)_6^{3+}$  и 85 (88)%  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ . При pH 4,30 (5,30) в растворе сульфата алюминия присутствует 8 (5)%  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , 77 (40)%  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  и 15 (55)%  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ . При повышении pH от 6,80 до 9,10 уменьшается содержание  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  от 10% до нуля и  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$  от 72 до 5%, а содержание  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  увеличивается от 18 до 83% и присутствует 12%  $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ .

Образцы бумаги и картона изготавливали по стандартной методике на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Германия). Их гидрофобные свойства оценивали степенью проклейки по штриховому методу и впитываемостью при одностороннем смачивании. Прочностные свойства образцов бумаги и картона характеризовали разрывной длиной – определяли на приборах фирмы «Lorentz & Wettre» (Швеция). Адгезионные свойства осадков оценивали по поглощению энергии при разрыве образцов бумаги и картона.

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, свидетельствует о том, что пептизированные частицы обладают высокими адгезионными свойствами, так как поглощение энергии при разрыве образцов бумаги возрастает от 43,00 до 48,15–77,56 Дж/м<sup>2</sup>. При этом увеличение pH раствора электролита от 1,95 до 5,30, сопровождающееся заменой 95%  $Al(H_2O)_6^{3+}$  на 40%  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  и 55%  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ , приводит к снижению  $\xi$ -потенциала от +22,5 до +12,4 мВ и увеличению степени их удержания в структуре бумажного листа СТУ от 80,7 до 94,5%.

Влияние pH раствора электролита на свойства образцов бумаги, содержащих осадки, полученные в областях первой (числитель) и второй (знаменатель) зон быстрой коагуляции

Условия проклейки волокнистой суспензии				pH** волокнистой суспензии перед обезвоживанием	Свойства образцов бумаги			
pH раствора электролита	Расход ТМВС-2Н, % от а. с. волокна	Расход электролита, % от а. с. волокна	Соотношение клей : электролит		Степень проклейки по штриховому методу, мм	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>	Разрывная длина, м	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м <sup>2</sup>
1,95	1,5	<u>1,1</u> 7,3	<u>1 : 0,73</u> 1 : 4,86	<u>6,3</u> 5,0	<u>1,8</u> 1,6	<u>20</u> 25	<u>5080</u> 4900	<u>37,66</u> 32,43
2,70	1,5	<u>1,2</u> 8,1	<u>1 : 0,80</u> 1 : 5,40	<u>6,4</u> 5,4	<u>2,0</u> 1,8	<u>16</u> 19	<u>5260</u> 5000	<u>32,05</u> 30,01
3,50	1,5	<u>1,3</u> 9,0	<u>1 : 0,86</u> 1 : 6,00	<u>6,5</u> 5,6	<u>2,2</u> 2,0	<u>15</u> 18	<u>5400</u> 5060	<u>33,01</u> 31,06
3,75	1,5	<u>1,5</u> 20,0	<u>1 : 1,00</u> 1 : 13,3	<u>6,6</u> 5,7	<u>2,2</u> 2,2	<u>14</u> 16	<u>5670</u> 5100	<u>35,33</u> 34,07
4,30	1,5	<u>1,7</u> 24,5	<u>1 : 1,13</u> 1 : 16,3	<u>6,8</u> 5,9	<u>2,2</u> 2,2	<u>14</u> 15	<u>5800</u> 5150	<u>34,22</u> 33,12
5,30	1,5	<u>1,9</u> 36,6	<u>1 : 1,27</u> 1 : 24,4	<u>7,2</u> 6,0	<u>2,2</u> 2,2	<u>14</u> 15	<u>5950</u> 5000	<u>40,07</u> 38,05
6,80	1,5	<u>53,0</u> В	<u>1 : 35,3</u> В	<u>6,8</u> В	<u>0,2</u> В	<u>65</u> В	<u>5300</u> В	<u>36,02</u> В

Примечание. В – показатель не определен, так как вторая зона быстрой коагуляции не достигнута.

О повышении адгезионных свойств пептизированных частиц свидетельствует увеличение поглощения энергии при разрыве образцов бумаги от 54,18 до 77,56 Дж/м<sup>2</sup>. Это можно объяснить протеканием процесса канифольной проклейки волокнистой суспензии в режиме гетероадагуляции за счет равномерного осаждения и прочной фиксации положительно заряженных пептизированных частиц на поверхности отрицательно заряженных растительных волокон.

Установлено, что пептизированные частицы обеспечивают протекание процесса канифольной проклейки волокнистой суспензии в режиме гетероадагуляции. Это подтверждается улучшением гидрофобных свойств образцов бумаги и картона с максимальным сохранением их первоначальной прочности. Получено, что степень проклейки по штриховому методу достигает максимальных значений и составляет 2,4 мм. Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги

уменьшается от 13–20 до 10–12 г/м<sup>2</sup>. При этом pH\*\* проклеенной волокнистой суспензии перед ее обезвоживанием находится в нейтральной области и составляет 6,8–7,2.

Получено, что присутствующие в микрогетерогенной системе ионы-коагуляторы  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  (содержание 10%) и  $Al(H_2O)_4(OH)^+$  (содержание 72%) перезаряжают частицы дисперсной фазы гидродисперсии ТМВС-2Н, так как  $\xi$ -потенциал повышается от -15,4 (исходная дисперсная система) до +12,4 мВ (пептизированные частицы). При этом ионы  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  (содержание 18%) проявляют стабилизирующее действие, увеличивая энергию их отталкивания и, тем самым, предотвращая укрупнение коагулятов.

При протекании процесса электролитной коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н в первой и второй областях быстрой коагуляции образуются коагуляты. Они представляют собой укрупненные агломераты, образовавшиеся в результате случайных столкновений алюмосмоля-

ных комплексов при сближении их центров на некоторое критическое расстояние. Вероятность столкновения частиц зависит от первоначальной концентрации гидродисперсии и коэффициента диффузии, определяющего скорость броуновского движения. В области быстрой коагуляции при увеличении продолжительности этого процесса за счет слипания частиц первого порядка  $N_1$  образуются частицы второго порядка  $N_2$ , которые в комбинации с частицами первого порядка приводят к появлению частиц третьего порядка  $N_3$ , а дальнейшее столкновение частиц  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  приводит к образованию частиц четвертого  $N_4$ , пятого  $N_5$  и более высоких порядков. Все это в дальнейшем приводит к протеканию процесса канифольной проклейки волокнистой суспензии в режиме гомокоагуляции, что ухудшает качество клееных видов бумаги и картона.

Установлено, что образцы бумаги и картона, содержащие пептизированные частицы, полученные из осадков в результате электролитной коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н, обладают улучшенными гидрофобными и прочностными свойствами за счет смещения процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции к более рациональному режиму гетероадагуляции.

Таким образом, пептизированные частицы, полученные из осадков в результате электролитной коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли ТМВС-2Н, обеспечивают протекание процесса проклейки волокнистой суспензии в режиме гетероадагуляции. Это способствует улучшению качества бумаги и картона за счет повышения степени проклейки по штриховому методу от 1,6–2,2 до 2,4 мм, снижения впитываемости при одностороннем смачивании от 14–25 до 10–20 г/м<sup>2</sup>, увеличения разрывной длины от 4900–5800 до 6050–7700 м и поглощения энергии при их разрыве от 32,05–40,07 до 54,18–77,56 Дж/м<sup>2</sup>.

#### Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. – Мн.: БГТУ, 2003. – 345 с.

2. Смирнов В. А. Влияние pH и вида соединений алюминия на проклейку бумаги канифольным клеем // Сб. тр. ЦНИИБ: Исследования в области производства бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 16–22.

3. Bennet Richard W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking // Pap. Trade J., 1973. – V. 157. – № 10. – P. 54–55.

4. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В. Е. Гурьянов, Т. А. Плюнина и др. // Сб. тр. ЦНИИБ: Исследования в области производства бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 187–193.

5. Пат. 2820 (РБ). Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона / А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Н. В. Черная и др. – Заявка № 940468 от 22.08.1997. Заявл. 22.08.1997; Оpubл. 31.12.1998.

6. Пат. 2816 (РБ). МКИ D 21 H 11/00, 17/62, 21/16, C 09 J 193/04. Бумажная масса / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, В. Л. Колесников (РБ). – Заявка № 940467. Заявл. 22.08.1997; Оpubл. 31.12.1998.

7. Пат. 2124602 (РФ). МКИ D 21 H 11/00, 17/62, 21/16, C 09 J 193/04. Бумажная масса / А. И. Ламоткин, В. Л. Колесников, Н. В. Черная, А. А. Комаров (РБ). – Заявл. 14.10.1997; Оpubл. 10.01.1999.

8. Электролитная коагуляция клеевых канифольных эмульсий / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин, Н. В. Жолнерович // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук, 2001. – № 4. – С. 101–103.

9. Бурков К. А., Лилич Л. С. Проблемы современной химии координационных соединений. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах // Сб. тр. ЛГУ, 1968. – Вып. 2. – С. 134–159.

10. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Разработка комплексной оценки эффективности процесса проклейки волокнистой массы – Деп. в БелИНТИиП 5.04.1994, Д199424. – 47 с. // Человек и экономика, 1994. – № 10.

11. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М., 1986.