

Г. М. ГОРСКИЙ, Б. В. ОРЕХОВ, Н. Л. ЛЕОНТЬЕВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БУМАГИ

Для повышения прочности, увеличения межволоконных сил связи, повышения сопротивления истиранию и расслаиванию, уменьшения пыления при печатании и последующем использовании бумаги в бумажную массу вводятся гидрофильные коллоиды растительного и животного происхождения — крахмал, казеин, животный клей, соевый протеин, растительные камеди типа манногалактанов, а также искусственные и синтетические полимеры — карбоксиметилцеллюлоза и другие производные целлюлозы, латексы, мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы, полимеры акриловой кислоты и др. Эти же материалы применяются для поверхностной проклейки бумаги и в качестве связующих материалов (за исключением влагопрочных смол) при нанесении на поверхность бумаги минеральных пигментов и других защитных и функциональных покрытий. Применение таких добавок для внутренней и поверхностной проклейки бумаги позволяет значительно сократить продолжительность размола целлюлозы, снизить расход энергии на размол и улучшить механические свойства бумаги.

Обычно добавки вводятся в бумажную массу в количестве от 1 до 6% от веса волокна, и для их удержания на волокне применяют глинозем и другие соли алюминия. Некоторые из этих веществ (крахмал, протеин) являются пищевым сырьем, и их применение ограничено. Искусственные же и синтетические связующие материалы, применяемые как рольные добавки, очень дороги и превышают стоимость крахмала в 2—3 и более раз, поэтому они применяются только в очень ограниченном масштабе, главным образом, для производства специальных видов бумаги (офсетной, рисовальной, чертежной, картографической, документальной, фотоподложки и некоторых других). Изыскание эффективных рольных добавок остается достаточно актуальной проблемой. В этом отношении большой интерес представляют свежеформованные волокна из поливинилового спирта (ПВС), которые могут применяться как волокнистые связующие для получения бумаги из 100% синтетических волокон [1]. В перспективе при налаживании массового выпуска этих волокон можно ожидать, что стоимость их не будет превышать стоимости самого дешевого связующего — крахмала [2].

При использовании волокон из ПВС в качестве связующего для бумаги температура растворения их в воде должна быть 70—80°C [3]. В процессе сушки при более высоких температурах волокна из ПВС связывают остальные волокна в единую структуру.

Впервые волокна из ПВС в качестве рольной добавки были применены в Японии [4]. В дальнейшем подобные изыскания были предприняты в ФРГ и США [5]. Там же проводились исследования по применению в качестве рольных добавок волокон из стироловых и виниловых смол, имеющих структуру, подобную целлюлозному волокну [6]. Результаты

исследований запатентованы, и о них имеются лишь краткие сообщения.

В настоящей работе была исследована возможность использования волокон из ПВС в качестве гидрофильной рольной добавки для получения высокопрочных целлюлозных бумаг (типа фотоподложки). Для изготовления бумаги применялись следующие волокнистые материалы: сульфитная беленая целлюлоза марки А, сульфатная небеленая целлюлоза Питкьярантского завода (жесткость 122°Б , разрывная длина 8770 м, сопротивление излому 4770). В качестве добавок использованы волокна из ПВС ($l=3-6$ мм) № 9250 (диаметр волокна 10,1 мк), щелочной и окисленный крахмал. Добавки вводили в массу в количестве 1, 2,5 и 5% от веса волокна.

Бумагу весом 80 и 100 г/м² (только для сульфатной небеленой целлюлозы) изготавливали на листоотливном аппарате ЛОА-2. Отливки высушивали при температуре 115—120°C и испытывали после соответствующего кондиционирования по стандартной методике [7]. Результаты испытаний полученных образцов бумаги приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по применению в качестве добавок щелочного и окисленного крахмала и высокоразмолотой нейтральносульфитной целлюлозы.

Как видно из табл. 1, введение в бумажную массу небольших количеств волокон из ПВС от 0 до 5% приводит к достаточно резкому увеличению всех механических показателей особенно у бумаги, изготовленной из немолотой целлюлозы. При добавке в немолотую сульфитную беленую целлюлозу волокон из ПВС в количестве до 5% сопротивление излому возрастает от 0 до 100 двойных перегибов, а разрывная длина — от 1160 до 3740 м. При добавке такого же количества волокон из ПВС в немолотую сульфатную целлюлозу разрывная длина бумаги повышается почти в два раза, а сопротивление излому вырастает с 7 по 2113 двойных перегибов. Введение волокон из ПВС в размолотую сульфитную беленую целлюлозу дает меньший эффект. Однако и в этом случае наблюдается довольно значительный рост всех показателей механической прочности бумаги: разрывная длина увеличивается на 30%, а показатель излома — в три раза. Причина меньшего роста разрывной длины у молотой целлюлозы по сравнению с немолотой заключается в исходной силе связи у молотой и немолотой целлюлозы: у первой она весьма значительна, а у второй ничтожно мала. В то же время достаточно большая средняя длина волокон немолотой целлюлозы по сравнению с молотой обеспечивает более резкое увеличение сопротивления бумаги излому.

Сопротивление продавливанию и растяжимость бумаги изменяются с увеличением количества связующих волокон из ПВС примерно так же, как и разрывная длина.

Показатели сопротивления раздиранию для бумаги из молотой целлюлозы имеют общую тенденцию к снижению с увеличением в композиции бумаги содержания связующих волокон из ПВС. Сопротивление раздиранию бумаги из немолотой целлюлозы достигает максимального значения при каком-то небольшом значении сил связи (при 1%-ной добавке волокон из ПВС), а при увеличении сил связи выше оптимума этот показатель снижается, что зависит от уплотнения листа и уменьшения «зоны разрыва» волокон.

Обращают на себя внимание показатели впитывающей способности, а также пористости (сопротивление воздухопроницаемости) целлюлозной бумаги с небольшим количеством волокон из ПВС. Впитывающая способность бумаги несколько снижается, а пористость даже возрастает

Таблица 1

Влияние добавки к целлюлозе малых количеств волокон из ПВС на свойства бумаги

Содержание в массе волокон ПВС, %	Длина волокон ПВС, мм	Степень размола целлюлозы, ШР.	Показатели бумаги									
			Объемный вес, г/см	разрывная длина, м	растяжение, %	сопротивление			впитываемость по Клемму, мм	воздухопроницаемость, см ³	деформация при намокании в воде, %	
						раздира- ния, г	продавлива- ния, кг/см ²	излому (число двойных пере- гибов)				
<i>Бумага из немолотой сульфитной беленой целлюлозы</i>												
0	—	11	0,53	1160	1,2	57	0,2	0	56	>1000	0,84	
1,0	6	11	0,51	2410	2,0	96	0,74	10	42	1000	0,80	
2,5	6	11	0,50	2890	2,6	70	0,77	23	40	1000	0,80	
5	6	11	0,50	3740	2,8	65	1,2	100	39	1000	0,80	
0	—	11	0,53	1160	1,2	57	0,2	0	56	1000	0,84	
1,0	3	11	0,52	2400	2,0	80	0,62	12	36	1000	0,88	
2,5	3	11	0,51	2900	2,5	77	0,75	29	34	1000	0,9	
5	3	11	0,50	3610	2,6	74	0,9	46	30	1000	0,9	
<i>Бумага из немолотой сульфатной целлюлозы</i>												
0	—	12	0,45	2246	1,9	152	0,68	7	72	1000	0,65	
1,0	6	12	0,43	2400	3,0	176	0,79	18	71	1000	0,7	
2,5	6	12	0,44	3190	3,8	167	1,37	174	68	1000	0,7	
5,0	6	12	0,45	4390	4,1	162	2,37	2113	63	1000	0,72	
<i>Бумага из молотой сульфитной беленой целлюлозы</i>												
0	—	36	0,58	3790	2,7	53	1,25	30	18	170	1,8	
1,0	6	36	0,56	4030	2,8	49	1,33	33	14	200	1,8	
2,5	6	36	0,55	4300	3,0	48	1,60	56	13	210	1,8	
5	6	36	0,54	4900	3,3	47	1,80	96	12	230	1,75	
0	—	36	0,58	3790	2,7	53	1,25	30	17	170	1,6	
1,0	3	36	0,56	4260	2,8	50	1,65	37	14	178	1,45	
2,5	3	36	0,56	4450	3,1	47	1,8	48	12	206	1,6	
5	3	36	0,54	4850	2,9	43	1,95	53	12	217	1,6	

Таблица 2

Влияние различных ролных добавок к сульфитной бленой целлюлозе на свойства бумаги

Добавка, % от веса волокна	Степень помола целлюлозы, °ШР	Разрывная длина, м	Сопротивление излому (число двойных перегибов)
<i>Добавка волокон из ПВС</i>			
0	36	3790	30
1	36	4030	33
2,5	36	4300	56
5	36	4900	96
<i>Добавка щелочного крахмала</i>			
0	35	3600	28
1	35	3900	31
2,5	35	3950	46
5	35	4700	48
<i>Добавка окисленного крахмала</i>			
0	35	3600	28
1	35	6190	30
2,5	35	6620	42
5	35	6840	50
<i>Добавка высокоразмолотой нейтрально-сульфитной целлюлозы (по Н. П. Перекальскому и В. Ф. Филатенкову)</i>			
0	33	3880	35
2	42	4400	48
4	46	4500	70
6	50	5550	76

с увеличением количества связующих волокон. Иначе говоря, при введении небольших количеств волокон из ПВС в бумагу ее пористая структура и впитывающая способность сохраняются при увеличении механической прочности, что нельзя достигнуть размолом.

Добавки малых количеств волокон из ПВС к целлюлозе не влияют существенно на деформацию бумаги при увлажнении.

Увеличение средней длины термопластических волокон из ПВС с 3 до 6 мм почти не отражается на механических показателях целлюлозной бумаги, кроме сопротивления излому и продавливанию, которые несколько выше при большей длине волокна.

Судя по данным табл. 2, добавка волокон из ПВС в малоразмолотую целлюлозу (до 40°ШР) по своей эффективности не уступает применяемым в настоящее время в бумажной промышленности крахмальным продуктам и высокоразмолотым волокнистым материалам. Так, разрывная длина бумаги при добавке 5% волокна из ПВС увеличивается на 30%, как и при такой же добавке щелочного крахмала, а при добавке высокоразмолотой нейтральносульфитной целлюлозы — на 40%. Сопротивление излому бумаги с волокнами из ПВС возрастает в 3 раза, а при добавке щелочного и окисленного крахмала и высокоразмолотой моноссульфитной целлюлозы увеличивается соответственно лишь на 71, 78% и в 2,2 раза.

Волокна из ПВС наряду с высокоразмолотой целлюлозой имеют в отличие от других добавок волокнистую структуру. Интересно, что и

по своему влиянию на механические свойства бумаги волокна из ПВС наиболее близки к высокоразмолотой целлюлозной добавке. В то же время по сравнению с целлюлозными добавками волокна из ПВС не повышают степени размола массы, и следовательно, не замедляют ее обезвоживание на сетке бумагоделательной машины.

Следует отметить, что большим преимуществом волокон из ПВС является почти 100%-ное удержание их в бумаге (из-за относительно большой средней длины, равной 3—6 мм) без применения специальных веществ (глинозем и др.), необходимых для осаждения на целлюлозном волокне таких гидрофильных добавок, как крахмал или животный клей.

В порядке творческого содружества Серпуховская бумажная фабрика провела ряд опытов по применению волокон из ПВС в качестве добавок в бумагу фотоподложку-основу.

Были выработаны две марки бумаги фотоподложки-основы: марка Г весом 235 г/м² и марка Б весом 128 г/м².

Для бумаги марки Г волокна из ПВС вводили в количестве 1,0% от веса волокна в машинный бассейн после добавления всех необходимых проклеивающих, наполняющих и отбеливающих веществ. Предварительно волокна из ПВС, нарезанные на отрезки длиной 4 мм, диспергировались в отдельной мешалке при концентрации 1% и разбавлялись водой до концентрации 0,2%.

Волокна из ПВС ($l=4$ мм), вводимые в бумагу марки Б в количестве 2,5% от веса волокна, диспергировали непосредственно в роллах при концентрации 0,1—0,2%, после чего к ним добавляли целлюлозу и проводили обычный размол, а затем в размолотую массу вводили все другие необходимые компоненты этой бумаги (клей, квасцы, бланфикс, меламино-формальдегидную смолу и оптический краситель «рилюкс»).

Кроме того, была выработана партия бумаги марки Б с добавкой раствора поливинилового спирта (ПВС-1) в количестве 1,7% от веса волокна в роллы. Полученные данные по выработке бумаги фотоподложки-основы приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, добавка волокон из ПВС в количестве 1,0% от веса волокна в размолотую целлюлозу увеличивает сопротивление излому на 60%, а разрывную длину на 5,8%. В лабораторных опытах эти показатели соответственно повышались на 23 и 12,4% (см. табл. 1, данные при длине волокна из ПВС 3 мм). При добавке к целлюлозе волокон из ПВС в количестве 2,5% от веса волокна не наблюдается значительного увеличения механических показателей бумаги фотоподложки-основы по сравнению с 1%-ной добавкой. Сопротивление излому возрастает лишь на 72%, а разрывная длина на 6,4%. Это объясняется уменьшением средней длины волокон из ПВС при совместном размолу в роллах с целлюлозой.

Добавка волокон из ПВС благоприятно сказывается и на других свойствах бумаги фотоподложки-основы. Увеличивается растяжение бумаги, повышается ее гладкость и сопротивление продавливанию.

Введение поливинилового спирта в количестве 1,4% от веса волокна в композицию бумаги фотоподложки-основы снижает ее механические показатели за исключением сопротивления продавливанию и растяжимости. Разрывная длина уменьшается на 5%, сопротивление излому — на 25%.

Добавка поливинилового спирта вызвала интенсивное пенообразование, затруднившее работу машины и в конечном итоге вынудившее прекратить выработку, так как на бумаге появились устойчивые воздушные пузыри и просвечивающие пятна. В целом по своей эффективно-

Таблица 3

Данные испытаний бумаги фотоподложки-основы с добавкой волокон из ПВС
и поливинилового спирта

Добавка, % от веса волокон	Показатели массы из машинного бассейна		Вес, г/м ²	Объемный вес, г/см ³	Разрывная длина, м			Растяжение, %			Сопротивление излому (число двойных перегибов)			Сопротивление		Воздухопроницаемость, см ³	Гладкость, сек			Влагорочность, %	Промокаемость в растворе соды, мин	Остаточная деформация, %
	ШР	длина волокна, мм			продольное направление	поперечное направление	среднее	продольное направление	поперечное направление	среднее	продольное направление	поперечное направление	среднее	раздиранню, г	продавливанию, кг/см ²		сеточная сторона	лицевая сторона	среднее			
0	33	1,20	233	0,97	4698	2382	3540	1,2	4,2	2,7	45	21	33	132	1,84	299	80	74	77	27,4	67	0,21
1% волокна из ПВС	32	1,23	226	0,95	4608	2880	3744	1,2	4,6	2,9	89	17	53	128	1,87	305	109	107	108	25,2	63	0,24
0	40	1,05	121	0,93	5380	2724	4052	1,2	3,3	2,25	16	6	11	72	2,05	315	97	85	91	18,3	14,5	0,23
2,5% волок- на из ПВС	36	1,08	125	0,9	5740	2984	4312	1,2	4,4	2,8	30	8	19	67	2,2	322	99	91	95	18,7	18,0	0,24
0	39	1,01	127	0,98	5234	2628	3931	1,2	3,0	2,1	24	4	14	65	2,0	326	131	157	144	14,6	14	0,22
1,7% поли- винилового спирта	40	0,99	141	0,9	5085	2512	3748	1,1	3,6	2,35	15	5	10	64	2,13	299	54	86	70	8,6	15	0,21

Примечание: Максимальная температура сушильных цилиндров — 105°C. Композиция бумаги по волокну: 80% сульфитной белевой целлюлозы марки С-1, 20% вискозной целлюлозы (разрывная длина 3000 м, сопротивление излому 20, содержание α-целлюлозы 91,5%).

В массу вводилось 1,6% от веса волокна клея, 4% квасцов, 1,6% меламина-формальдегидной смолы, 6% бланфикса, 0,2% оптического красителя «рилюкс».

сти добавки поливинилового спирта в виде раствора намного уступают волокнам из ПВС.

Таким образом, производственные опыты подтверждают выводы, сделанные на основании исследований, проведенных в лабораторных условиях. Добавки волокон из ПВС не только улучшают свойства бумаги фотоподложки-основы, но и не оказывают влияния на установившийся режим работы бумагоделательной машины. Это касается процесса обезвоживания бумажного полотна на сетке, съема его с сетки, прессования и сушки. Следует отметить, что конечная температура сушки бумаги фотоподложки-основы во всех производственных опытах не превышала 105°C. Это значит, что полная потенциальная прочность связи в бумаге за счет волокон из ПВС не была достигнута, ибо последняя имеет максимум при температуре выше 115°C. Действительно, дальнейшая термообработка бумаги в лабораторных условиях при температуре 135°C увеличила разрывную длину бумаги на 15%. На подобную же закономерность указывают в своей работе М. Акио и У. Маеда [8], которые для целлюлозной бумаги с волокнами из ПВС получили прирост прочности на 25% при высушивании бумаги при температуре 150°C.

Выводы

1. Волокна из ПВС являются эффективной рольной добавкой, заменяющей крахмал и другие гидрофильные добавки, вводимые в бумажную массу для повышения прочности целлюлозной бумаги и сокращения времени размола.

2. Применение волокон из ПВС особенно эффективно при добавке в немолотую или малоразмолотую целлюлозу в количестве до 5% от веса волокна.

3. При добавке волокон из ПВС получаемая бумага приобретает более высокую прочность при высокой пористости листа.

4. Полезность метода использования волокон из ПВС для получения высокопрочной целлюлозной бумаги подтверждается производственными опытами на Серпуховской бумажной фабрике.

Литература

- [1] С. Н. Иванов, Г. М. Горский. Бум. пром., 1, 4 (1964). [2] Сб. Экономическая эффективность производства волокна виол. Л., 1961. [3] К. Е. Перепелкин. Докт. дисс., ЛТИ им. С. М. Кирова. Л., 1964. [4] К. Tanaba, U. Maeda, S. Migasaki, A. Mitamura I. I. Techn. Assos. Pulp. ann Paper Ind. 17, 12, 785 (1963). [5] *Plastica*, 14, 10, 896 (1961). [6] *Paper Trade J.*, 1, 11, 99 (1960). [7] Государственный стандарт. Бумага и бумажные изделия. М., 1965, 533. [8] М. Акио, У. Маеда, К. Танаба, Яп. пат. 17055 от 5/IX 1963.