

676
Б-81

Министерство Высшего и Среднего Образования БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С.М.Кирова

676.262
На правах рукописи

БОНДАРЕВ Анатолий Иванович

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ
СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОГЛЯНЦЕ-
ВОЙ МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ

05.423. "Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги." (05.21.03)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Минск, 1973 г.

Работа выполнена в лаборатории переработки
бумаги Центрального научно-исследовательского
института бумаги /ЦНИИБ/.

Научный руководитель -
доктор технических наук, профессор
МИЛОВ Б.Г.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент

Б.Н.ШАХМЕЛЬДЯН

кандидат технических наук, доцент

В.Л.КОЛЕСНИКОВ

Ведущее предприятие - Московская экспериментальная
бумажная фабрика "Октябрь"

Автореферат разослан "24" сентября 1973 г.

Защита диссертации состоится "24" октября 1973 г.
в 10 часов на заседании Совета Белорусского технологи-
ческого института имени С.М.Кирова (г.Минск, ул.Свердлова,
13^а, корпус 4, ауд.220).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА,
КАНДИДАТ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



ГРУШЕВСКАЯ Е.А.

Планом развития народного хозяйства на 1971-1975 годы предусматривается увеличение производства бумаги в 1,3 раза по сравнению с 1970 годом. При этом особое внимание обращено на увеличение выпуска дефицитных высококачественных видов бумаги, к которым относится высокоглянцевая мелованная бумага.

Технология ее получения отличается большой сложностью, о чем говорит тот факт, что для освоения промышленного выпуска бумаги потребовалось около 30 лет (способ производства изобретен Брандером в 1927 г.). Фирмы, освоившие технологию, сохраняют ее в секрете, поэтому в технической литературе отсутствуют сведения по теории и практике получения высокотглянцевой бумаги. Однако интерес к ней во всем мире большой, о чем говорит большое количество патентов. В связи с этим, нашей задачей было изучение основных физико-химических положений процесса получения бумаги. Знание их позволило разработать в лабораторных условиях технологию получения бумаги, оригинальную рецептуру покрытия и создать совместно с ЦНИИбуммашем экспериментальное оборудование. Получены авторские свидетельства на высокотглянцевую мелованную бумагу и машину для ее производства.

Диссертация состоит из четырех глав. В первой главе приведен обзор патентов по производству высокотглянцевой бумаги и проанализированы требования к ней полиграфической промышленности.

Высокотглянцевая мелованная бумага по требованиям полиграфической промышленности должна иметь зеркальный блеск, идеальную структуру поверхности и высокую белизну. Удовлетворить эти высокие требования представляется возможным, выраба-

32/2 af

тывая бумагу способом "литого мелования". Анализ многочисленных патентов дает возможность выявить основные положения технологического процесса получения высокоглянцевой бумаги. Беркальную поверхность бумага "литого" мелования приобретает в процессе сушки на хромированной полированной поверхности сушильного цилиндра. При этом необходимо рассматривать меловальные составы под углом зрения их пленкообразующих свойств.

Пленкообразующие свойства высоконаполненных полимеров, каковыми являются меловальные составы, в контакте с поверхностью, имеющей повышенную температуру, изучены крайне мало. В общем случае они определяются природой и свойствами присутствующих полимеров, их структурированием и взаимодействием в меловальном составе. Поэтому необходимо выбрать связующие с хорошими пленкообразующими свойствами. К таким связующим относятся казеин, поливиниловый спирт, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы.

Все перечисленные связующие образуют прозрачные блестящие пленки, хорошо воспринимающие печатные краски. Однако свойства поливинилового спирта и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в значительной мере определяются их молекулярным весом и степенью замещения, поэтому необходимо проведение исследований с целью установления оптимальных значений свойств указанных материалов.

Пленкообразующие свойства меловальных составов теснейшим образом связаны с их реологическими характеристиками и требуют совместного изучения. Необходимо определить реологические показатели меловального состава, позволяющие оценивать и

предсказывать их пленкообразующие свойства. Кроме того, на пленкообразующие и реологические свойства меловальных составов оказывают влияние дисперсность, структура и активность поверхности присутствующих наполнителей, что также должно быть объектом исследования.

В связи с тем, что настоящее исследование связано с созданием конкретной технологии, наряду с изучением основных теоретических положений процесса, необходимо решение экстремальных задач, связанных с оптимизацией свойств меловальных составов и высокоглянцевой бумаги на их основе. Одним из наиболее рациональных, на наш взгляд, путей решения таких задач является использование математических методов планирования эксперимента.

Методическая часть

В методической части описаны следующие нестандартные переработанные автором методы исследования:

- 1) методы исследования водоудержания и реологических свойств меловальных дисперсий;
- 2) методика электронно-микроскопического исследования структуры поверхности высокоглянцевой мелованной бумаги;
- 3) методика оценки печатных свойств бумаги в условиях, моделирующих печатный процесс;
- 4) оптимизация технологического процесса методом построения диаграмм "состав-свойство".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование реологических свойств меловальных составов

1. Исследование влияния связующих веществ

Реологические свойства меловальных дисперсий определяются в большой степени свойствами связующих веществ и их концентрацией в дисперсии. Проведенные исследования показали, что повышение содержания латекса в меловальной дисперсии 55% концентрации от 14 до 16% приводит к резкому уменьшению напряжения сдвига и водоудержания меловального состава, что связано с гидрофобизацией системы. В противоположность этому введение в дисперсию натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, поливинилового спирта или казеина значительно повышает прочность и водоудержание дисперсии.

Карбоксиметилцеллюлоза. На свойства эфиров целлюлозы решающее влияние оказывают степень ее полимеризации и степень замещения. С увеличением степени полимеризации от 100 до 360 наблюдаются возрастание вязкости раствора 20% концентрации с резким перегибом на кривой в области степеней полимеризации 200-250. Резкое повышение вязкости раствора объясняется возрастанием взаимодействия макромолекул и образованием в растворе флуктуационной сетки при увеличении их длины. Для меловальных дисперсий эта зависимость выражена менее резко, что объясняется влиянием частиц наполнителя на характер течения и взаимодействие макромолекул полимера. Степень замещения $Na - КМЦ$ также оказывает влияние на реологические свойства. Наименьшей

вязкостью обладают растворы, содержащие *Na-KMЦ* со степенью замещения 70-75% и меловальные составы на их основе. Снижение и повышение степени замещения *Na-KMЦ* вызывает увеличение вязкости.

Поливиниловый спирт (ПВС). Свойства его зависят от коэффициента полимеризации и степени омыления. С увеличением коэффициента полимеризации ПВС повышается вязкость его растворов и способность к гелеобразованию. ПВС, содержащий большое количество гидроксильных групп, может образовывать различные структуры в меловальных дисперсиях в зависимости от его концентрации и R_H среды. При содержании ПВС 5 и 7,5% от веса каолина структурирования дисперсии практически нет, на что указывает монотонный характер нарастания напряжения сдвига кинетических кривых, снятых при постоянных скоростях деформаций в диапазоне от 0,33 до 150 сек⁻¹. При повышении количества ПВС в системе до 10% наблюдается ее структурирование, на что указывает появление максимумов на кинетических кривых напряжения сдвига. При этом имеет место структурная релаксация, связанная с разрушением структуры.

Напряжение сдвига меловальной дисперсии, содержащей ПВС, имеет минимальные значения при $R_H = 8,4$. При этом образуются глобулярные структуры ПВС. Образование фибриллярной сетчатой структуры при уменьшении и увеличении R_H , на что указывает резкое повышение напряжения сдвига дисперсии, связано с неравновесным состоянием и перестройкой системы водородных связей под действием электростатических сил отталкивания ионогенных групп полимерных цепей.

2. Исследование влияния соотношения связующих веществ

В настоящее время для получения оптимальных свойств покрытия в качестве связующих используются смеси водорастворимых связующих и синтетических латексов. Нами исследовано при помощи диаграмм "состав -- свойство" физико-химического анализа для двух переменных влияние соотношения казеина, ПВС и Na-KMЦ с латексами различной природы на реологические свойства и водоудержание концентрированных меловальных дисперсий.

В общем случае, увеличение содержания казеина, ПВС и Na-KMЦ при соответствующем уменьшении содержания латексов, повышает напряжение сдвига и водоудержание дисперсии.

Показано, что при определенных соотношениях казеина, ПВС, Na-KMЦ и синтетических латексов отмечаются непропорциональные повышения напряжения сдвига дисперсии, связанные со структурированием связующих и возникновением смешанных ассоциатов (ПВС -- латекс СКС ПП -- 1:9) и с химическим модифицированием дисперсии (Na-KMЦ -- латекс 35-Д -- 3:7). Во всех других случаях адсорбционная модификация дисперсий имеет физический характер, на что указывает уменьшение напряжения сдвига при повышении температуры дисперсии до 80°C . Со всеми изучаемыми водорастворимыми связующими карбоксилированный латекс образывал более прочные меловальные дисперсии, что связано с его полярно-электролитной природой. Исследование реограмм меловальных дисперсий показало, что изменение соотношения связующих веществ изменяет характер течения от ньютоновского (Na-KMЦ / латекс -- 1:9) к вязкости структурированной жидкости или вязко-пластической структуре бингэмова тела.

3. Исследование влияния частичной замены каолина высокодисперсными наполнителями (TiO_2 и $CaCO_3$) в меловальной дисперсии

Взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя оказывает большое влияние на реологические свойства составов. Поскольку специальные исследования, связанные с активностью наполнителей в меловальных дисперсиях, не проводились, изучение этого вопроса представляет большой интерес. Было показано, что течение меловальных дисперсий практически описывается степенным законом: $P = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n$, где P — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига сек^{-1} , n — показатель отклонения от ньютоновского течения, значения которого вычислены по наклону прямых: $n = \frac{\Delta \lg P}{\Delta \lg \dot{\gamma}}$

Значения коэффициента n — при частичной замене каолина химически-осажденным мелом и двуокисью титана приведены в таблице I. Данные таблицы показывают, что характер течения дисперсии при увеличении содержания в ней мела незначительно изменяется в сторону уменьшения псевдопластичности (n — увеличивается с 0,3 до 0,4). В то же время увеличение содержания двуокиси титана значительно повышает псевдопластичность меловальной дисперсии (n — уменьшается с 0,3 до 0,1). Это в первую очередь связано с большой асимметричностью частиц TiO_2 по сравнению с каолином и меньшей асимметричностью — в случае химически-осажденного мела.

Исследовали также зависимости вязкости от скорости деформации меловальных дисперсий, содержащих различные количества TiO_2 и $CaCO_3$ при температурах 30° и 80°C. Исследования показали, что в принятом интервале температур вязкость прибли-

зительно следует экспоненциальному закону:

$\eta = Ae^{\Delta H/RT}$, где A – константа, ΔH – теплота активации вязкого течения, T – температура, $^{\circ}\text{K}$.

Рассчитанные величины теплоты активации вязкого течения представлены в таблице I. Из таблицы видно, что ΔH при повышении количества TiO_2 в меловальной дисперсии незначительно возрастает, в то же время, в случае увеличения количества мела ее величина уменьшается. Таким образом, при замене каолина двуокисью титана "величина элементарной частицы" дисперсии, которая перемещается в результате теплового движения в процессе вязкого течения, возрастает, а при замене химически-осажденным мелом – уменьшается. Величина элементарной частицы определяется адсорбцией полимерных связующих на частицах наполнителя и связана с активностью их поверхности.

4. Исследование влияния связующих и технологических параметров процесса на вязкость меловальных дисперсий методом построения диаграмм "состав-свойство"

Реологические свойства меловальных дисперсий определяются в большой степени свойствами связующих веществ и их содержанием в составе. Кроме того, большое влияние оказывают технологические параметры процесса нанесения покрытия, особенно температура и скорость деформации. Для успешного проведения процесса нанесения покрытия представляется важным изучить суммарное влияние указанных факторов на реологические свойства дисперсии. С этой целью использовали метод математического планирования эксперимента для построения диаграмм "состав-свойство".

Вязкость меловальной дисперсии исследовалась в зависимости

от следующих факторов:

- X_1 — содержание метакриловой кислоты в бутадиен-стирольном латексе СКС 65ШП, %;
- X_2 — степень полимеризации натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na — КМЦ);
- X_3 — общее количество связующего, вес.ч.;
- X_4 — температура, °C;
- X_5 — скорость деформации, об/мин.

Для получения полинома второй степени была реализована матрица планирования эксперимента.

Полученная модель имеет следующий вид:

$$Y = 72,3X_1 + 1,7X_2 + 36,1X_3 + 7,4X_4 + 42,5X_5 + 31,6X_1X_2 + 81,3X_1X_3 + 89,7X_1X_4 - 158,7X_1X_5 + 145,4X_2X_3 + 168,9X_2X_4 + 149,9X_2X_5 + 151,1X_3X_4 + 151,8X_3X_5 - 12,7X_4X_5.$$

Проверку адекватности модели проводили по двум точкам по t -критерию. При 5%-ном уровне значимости и $f = 2$ $t_{\text{табл.}} = 4,3$. Гипотеза об адекватности не отвергается, так как в обоих случаях $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$.

На представленной диаграмме рис. I по осям отложены значения переменных X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , а значение X_5 находится из разности $X_5 = 1 - X_1 - X_2 - X_3 - X_4$. Для проведения линий задаваемого уровня вязкости были рассчитаны значения функций по сетке переменных с шагом 0,1.

Исследование представленной диаграммы позволяет определить области оптимальной вязкости (10–20 пуаз) и, пользуясь форму-

лами пересчета, определить значения переменных в натуральном масштабе. Области оптимальной вязкости расположены в квадранте X_1OX_2 и X_1OX_4 диаграммы. В квадранте X_1OX_2 область оптимальной вязкости расположена в его верхней части. Оптимальные значения переменных – следующие: в квадранте X_1OX_2 :

1. Содержание метакриловой кислоты в латексе – 1%
2. Степень полимеризации – 100
3. Содержание связующего в меловальном составе – 20%
4. Температура меловального состава – 40°C
5. Скорость деформации – 45 об/мин.

в квадранте X_1OX_4 :

1. Содержание метакриловой кислоты в латексе – 1%
2. Степень полимеризации – 550
3. Содержание связующего в меловальном составе – 20%
4. Температура меловального состава – 120°C
5. Скорость деформации – 45 об/мин.

Таким образом, из диаграммы найдены 2 области значений переменных, отвечающих оптимальному значению вязкости меловальной дисперсии. Сравнивая указанные области, мы видим, что количество метакриловой кислоты в латексе должно быть минимальным. При повышении степени полимеризации *Na-KMC* для поддержания оптимальных значений эффективной вязкости необходимо повысить температуру меловальной дисперсии до 120°C.

Таблица I.

Содержание химически-осаждённого мела и двуокиси титана % от каолина	Показатель отклонения от ньютоновского течения - η	Теплота активации вязкого течения меловаль-ной дисперсии /ккал/моль/	Время релаксации сек.
100 каолина	0,30	6,05	
10 CaCO ₃	0,31	3,14	3,2
20 -"-	0,37	2,26	3,9
30 -"-	0,38	1,80	4,5
40 -"-	0,4	1,4	5,8
10	0,28	7,3	9,1
20 -"-	0,24	8,35	6,5
30 -"-	0,13	9,15	6,4
40 -"-	0,10	9,20	-

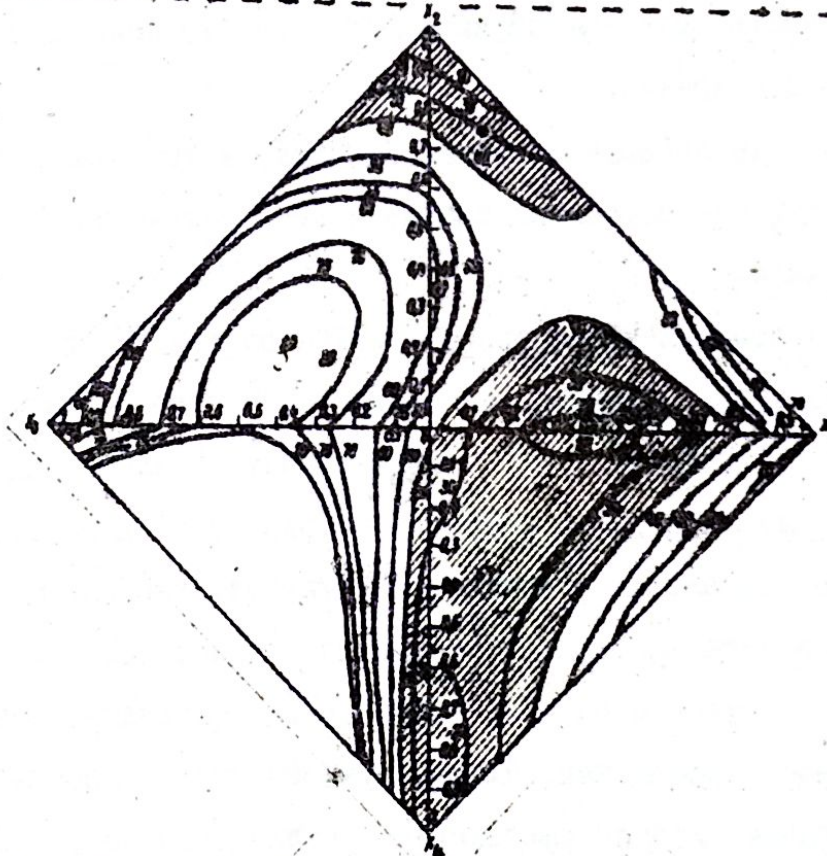


Рис. I. Диаграмма "состав-свойство" для вязкости меловальной дисперсии.

Исследование пленкообразующих свойств меловальных дисперсий в контакте с полированной поверхностью сушильного цилиндра при получении высокоглянцевой мелованной бумаги

Электронно-микроскопическое исследование структуры поверхности высокоглянцевой мелованной бумаги

Лоск и взаимодействие с печатной краской высокоглянцевой мелованной бумаги определяется структурой ее поверхности. Эффективным прямым методом исследования структуры поверхности является метод электронной микроскопии, позволяющий установить точные размеры и форму изучаемых микрообъектов и на основе этого представить механизм образования структур полимеров и наполнителей в покрытии.

Исследование проводили последовательно в три этапа. На первом были изучены структуры пленок чистых полимерных связующих на бумаге.

Бутадиен-стирольный латекс СКС-65ПП образует гексагональную деформированную структуру из соединенных попарно глобул размером 500 до 1500 А, вокруг которых имеется эллипсоидное кольцо из мелких глобул. Сильное структурирование в растворах ПВС нашло свое отражение в сетчатой структуре. Глобулы ПВС объединяются в нитевидные плотные фибриллы, располагающиеся параллельно в структуре пленки. Более тонкие фибриллы сшивают их в поперечном направлении. Пленка казеина имеет глобулярную структуру, причем глобулы значительно различаются по размерам. Структура пленки желатинна состоит из плотных мелких кристаллов. Глобулярные структуры образует также *Na-КМЦ*

На втором этапе исследовали структуру поверхности высокоглянцевой бумаги, содержащей в покрытии одно из рассматриваемых связующих. Изучение показало, что структуры формирующиеся из наполненных систем существенно отличаются от структур образующихся чистыми связующими. В случае использования в качестве связующего казеина наблюдается цепочечные агрегации глобул. Эти цепи соединяются в тонкие сетчатые структуры. Подобные структуры образуют также поливиниловый спирт и $Na-KMnO_4$. Поверхность импортных высокоглянцевых бумаг аустралийского и хромолукса имеет структуру в большей степени напоминающую кристаллическую структуру желатины. Образование сетчатых и кристаллических структур указывает на большую адгезию связующего к хромированной сушильной поверхности и развитие внутренних напряжений в верхней зоне покрытия при его формировании. Указанные напряжения обуславливают самопроизвольное отслаивание бумаги от сушильной поверхности.

Общим для всех образцов с высоким лоском является то, что в верхнем слое покрытия в процессе сушки образуется прозрачная зона чистого связующего вещества. Это означает, что равномерно распределенное в меловальной дисперсии связующее при повышении температуры мигрирует к сушильной поверхности, вытесняя частицы наполнителя. Глобулы связующего под действием ионных и электростатических сил располагаются в определенном порядке и фиксируются, образуя рассмотренные выше структуры. Наличие прозрачной зоны связующего обеспечивает направленное зеркальное отражение лучей от поверхности высокоглянцевой бумаги.

Исследование влияния свойств наполнителя.

Влияние наполнителя на структуру и свойства поверхности высокоглянцевой мелованной бумаги определяется различием гранулометрического состава, формы и размеров частиц, а также различием физико-химических свойств поверхности наполнителя. В работе показано, что повышение удельной поверхности каолина при 20% содержании связующего вызывает снижение лоска и прочности поверхности бумаги. Это, вероятно, объясняется увеличением связывания полимера поверхностью наполнителя и уменьшением его миграции к поверхности сушильного цилиндра. Введение в меловальную дисперсию двуокиси титана до 30% взамен каолина увеличивает впитывающую способность по отношению к органическим растворителям и прочность поверхности на выщипывание и незначительно снижает лоск бумаги. При дальнейшем увеличении содержания двуокиси титана до 40% от каолина резко уменьшается лоск бумаги и увеличивается её впитывающая способность; прочность поверхности при этом остаётся максимальной. Замена каолина в дисперсии химически-осаждённым мелом увеличивает впитывающую способность и уменьшает прочность поверхности на выщипывание и лоск бумаги литого мелования. Различное влияние на свойства покрытия, оказываемое TiO_2 и $CaCO_3$ объясняется различием в активности их поверхности по отношению к связующему. Как было показано исследованиями закономерностей течения меловальных составов, двуокись титана проявляет значительно большую активность, чем химически-осаждённый мел. Это, вероятно, обуславливает повышение прочности бумаги при увеличении TiO_2 в покрытии, и её снижение — в случае замены каолина химически-осаждённым мелом. Изменения в структуре поверхности бумаги с увеличением содержания химически-осаждённого мела объясняют изменение её свойств. /Рис.4 а,б/.

Исследование влияния связующих и их соотношения

Пленкообразующие свойства Na -КМЦ определяются ее степенью полимеризации и степенью замещения. Как показали проведенные исследования, максимальной клеящей способностью обладают образцы со степенью полимеризации 200-250. Падение клеящей способности и сопротивления поверхности бумаги к выщипыванию при увеличении степени полимеризации Na -КМЦ выше 250 объясняется, по-видимому, увеличением изогнутости цепей полимера, и, соответственно, уменьшением количества контактов между адгезивом и субстратом, т.к. свернутая (глобулярная) форма макромолекул затрудняет взаимодействие с пигментом функциональных групп Na -КМЦ, находящихся внутри глобул. Лоск бумаги литого мелования уменьшается с увеличением степени полимеризации Na -КМЦ, что объясняется особенностями формирования покрытия в контакте с греющей поверхностью, когда макромолекулы меньшего размера, обладающие большей подвижностью, легче мигрируют из состава к указанной поверхности и формируют более плотный и равномерный слой полимера.

Максимальной клеящей способностью обладают образцы Na -КМЦ, имеющие степень замещения 75-80%. Этим же значениям соответствуют максимальный лоск и сопротивление поверхности бумаги выщипыванию.

Высокоглянцевая бумага литого мелования приобретает свои свойства в процессе высушивания в контакте с хромированной поверхностью цилиндра. При этом полимеры и наполнители образуют различные структуры, определяющие свойства покрытий. Реологические исследования показали, что изучаемые меловальные

дисперсии могут быть отнесены к вязко-пластичным телам. Поэтому из уравнения Рейнера-Ривлина

$$\omega = \frac{1}{\eta} \left[\frac{M}{4\pi l} \left(\frac{1}{R_{BH}^2} - \frac{1}{R_{нар}^2} \right) - \nu \ell_n \frac{R_{нар}}{R_{BH}} \right]$$

зная размеры цилиндров ротационного вискозиметра ($R_{нар}$, R_{BH}) угловую скорость вращения ω и крутящий момент M , рассчитали коэффициенты пластической вязкости и предела текучести. При помощи диаграмм "состав-свойство" физико-химического анализа было исследовано влияние соотношений водорастворимых связующих (Na-КМЦ, ПВС) и синтетических латексов (СКС-65ГП, СКС-65ПП, акронал Д-35) на показатели пластической вязкости и предела текучести меловальной дисперсии, а также свойства поверхности модельных образцов бумаги литого мелования. Сопоставление указанных характеристик с электронно-микроскопической структурой поверхности показало следующее.

При увеличении процентного содержания ПВС и Na-КМЦ и соответствующем уменьшении содержания латексов пластическая вязкость дисперсии быстро возрастает, что объясняется гелеобразованием в растворах ПВС и Na-КМЦ. Однако при определенных соотношениях ПВС и латексов СКС-65ГП и СКС-65ПП (рис.2) наблюдаются непропорциональные повышения вязкости, что, по-видимому, можно объяснить образованием ассоциатов ПВС в дисперсии, а также образованием смешанных ассоциатов поливинилового спирта и метакриловой кислоты, в случае использования карбоксилированного латекса. Представленные на рисунках (3а,б) электронные микрофотографии поверхности бумаги, полученные при соотношениях связующих, соответствующих наиболее характерным точкам изломов

3212 ар

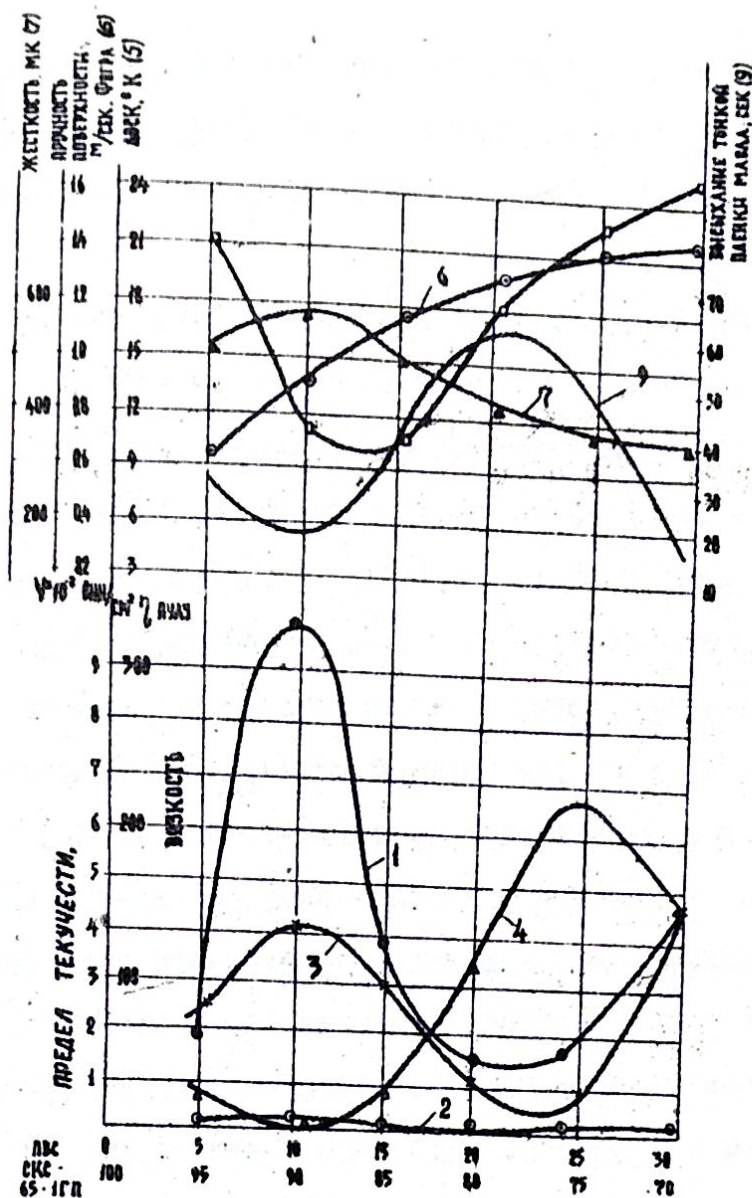


Рис. 2. Зависимость вязкости /кривая 1 при температуре 30°C, кривая 2 при температуре 80°C/, предела текучести /кривая 3 при температуре 30°C, кривая 4 при температуре 80°C/ покровного состава; лоска /кривая 5/, прочности поверхности на выщипывание по Фогра /кривая 6/, жесткости /кривая 7/, высыхания растворителя на поверхности бумаги /кривая 8/, высыхания тонкой пленки масла на поверхности бумаги /кривая 9/ от соотношения ПВС и латекса СКС-65ИП в составе связующего.

на кривых пластической вязкости, показывают, что при низких значениях вязкости структурирование связующих не наблюдается и глобулы латекса и поливинилового спирта равномерно распределены в структуре пленки.

При резком увеличении вязкости в верхней зоне покрытия наблюдается скопление глобул связующих и волокнистые смешанные ассоциаты. Влияние пластической вязкости меловальных дисперсий на свойства покрытия можно проследить на кривых 5-9 (рис. 2), характеризующих свойства поверхности бумаги. Мы видим, что характерным участкам перегибов на кривых вязкости и предела текучести соответствуют участки на кривых изменения лоска бумаги (кривая 5), а также впитывающей способности поверхности бумаги по отношению к органическим растворителям (кривая 8) и маслам (кривая 9). На участке повышения вязкости меловальной дисперсии резко снижается показатель лоска бумаги и скорость впитывания органического растворителя и масла, и наоборот, если структурирование связующих не наблюдается и они равномерно распределены в структуре покрытия, повышается лоск бумаги и увеличивается ее впитывающая способность.

Важным показателем, характеризующим пригодность бумаги для печати, является прочность поверхности мелового слоя и прочность закрепления его на бумаге-основе. При рассмотрении кривой 6 видно, что прочность поверхности бумаги литого мелования возрастает при увеличении количества ПВС в комплексном связующем. Особенно значительное увеличение достигается при использовании латекса, содержащего метакриловую кислоту, по-видимому, благодаря полиэлектролитной природе латекса.

Кривая 7, иллюстрирующая изменение удлинения полоски бумаги при растяжении имеет максимум (600мк) в зоне повышения вязкости до 300 пуаз, что указывает на снижение жесткости покрытия при ассоциации связующих. В другом случае, когда пластическая вязкость имеет низкие значения-50 пуаз и связующие равномерно распределены в покрытии, жесткость покрытия увеличивается, что связано с увеличением количества связей и контактов между элементами структуры покрытия. В общем случае, жесткость покрытия и бумаги в целом возрастает с увеличением ПВС в составе связующего. Аналогичные закономерности получены для меловальных дисперсий, содержащих в качестве связующего натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы в смеси с указанными латексами.

В общем случае повышение содержания в составе связующего Na-КМЦ приводит к увеличению показателей пластической вязкости до 100-200 пуаз и предела текучести до 1-3 тыс. дн/см². Указанные зависимости имеют резкие изломы при определенных соотношениях Na-КМЦ и латексов, что можно объяснить различной степенью структурирования связующих в дисперсии. При этом общим для всех исследованных систем является то, что повышение пластической вязкости до 100-150 пуаз приводит к ухудшению пленкообразующих свойств дисперсий. Уменьшаются лоск бумаги, впитывающая способность поверхности по отношению к органическому растворителю и стойкость поверхности к выщипыванию. Последнее объясняется, вероятно, тем, что при структурировании связующие в дисперсии взаимодействуют функциональными группами, что уменьшает их адгезию к наполнителю и основе. Электронно-микроскопические исследования показали, что низкая вязкость дисперсии (10-20 пуаз), высокий лоск и прочность поверхности бумаги литого мело-

вания достигаются при незначительном структурообразовании связующих. Для дисперсии на основе На-КМЦ и латекса СКС-65ГП при помощи математического планирования эксперимента найдены значения степени полимеризации На-КМЦ, содержания метакриловой кислоты в латексе, содержания связующих и температуры, обеспечивающие оптимальную прочность мелового слоя.

Технические показатели высокоглянцевой мелованной бумаги, полученной на пилотной установке, представлены в таблице 2. Изучение свойств бумаги в условиях моделирующих печатный процесс показало, что опытная бумага по печатно-техническим свойствам не уступает лучшему зарубежному образцу (бумага астраляко).

ВЫВОДЫ

1. В целях разработки покровных дисперсий для получения мелованной глянцевой печатной бумаги исследованы реологические свойства и водоудержание каолиновых дисперсий при различных видах, характеристиках и количествах связующих. При этом установлено:

- введение латекса СКС-65ГП понижает напряжения сдвига и водоудержание дисперсии до постоянной величины, что связано с гидрофобизацией дисперсии и перераспределением ПАВ, дополнительное введение которых восстанавливает водоудержание и прочность структуры;

- увеличение степени полимеризации На-КМЦ вызывает повышение напряжения сдвига дисперсии; для производства бумаги литого мелования оптимальные СП На-КМЦ-100-150 и степень замещения - 70-80%;

-- увеличение содержания ПВС повышает напряжение сдвига дисперсии; при 10%-ном содержании ПВС от связующих отмечается структурирование, указывающее на взаимодействие его макромолекул; изменение напряжения сдвига под влиянием Рн дисперсии связано с переходом глобулярных структур ПВС в сетчатые;

-- при определенных соотношениях казеина, ПВС, *Na*-КМЦ и синтетических латексов отмечаются непропорциональные повышения напряжения сдвига дисперсии, связанные со структурообразованием связующих, возникновением смешанных ассоциатов (ПВС - латекс СКС-65ПП - 1:9) и с химическим модифицированием дисперсии (*Na*-КМЦ - латекс 35Д - 3:7); во всех других случаях адсорбционная модификация дисперсий имеет физический характер; водоудержание дисперсий достигает максимума при введении 4 в.ч. *Na*-КМЦ или 6 в.ч. ПВС от общего количества наполнителя.

2. Исследовано влияние частичной замены каолина двуокисью титана и химически-осажденным мелом на реологические свойства меловальных дисперсий. Показано, что TiO_2 увеличивает псевдопластический характер течения дисперсии, а $CaCO_3$ вызывает уменьшение псевдопластичности, что связано с формой частиц указанных наполнителей. Теплота активации вязкого течения дисперсии увеличивается с повышением содержания TiO_2 и уменьшается с повышением $CaCO_3$. Это указывает на большую активность поверхности TiO_2 в сравнении с каолином и значительно большую - с $CaCO_3$.

3. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что высокий лоск бумаги литого мелования обусловлен образованием на ее поверхности прозрачной зоны чистого связующего

вещества. Ее структура определяется природной и концентрацией связующего вещества. Казеин, ПВС и *Na*-КМЦ образуют цепочки, состоящие из глобул ориентированных под действием ионных и электростатических сил. Ассоциация и структурообразование связующих в меловальной дисперсии находит свое отражение в структуре покрытия после его высушивания. Характер структуры поверхности определяет в большой степени ее свойства.

4. При помощи диаграмм "состав-свойство" физико-химического анализа исследовано влияние соотношений водорастворимых связующих и синтетических латексов на реологические и пленкообразующие свойства меловальных дисперсий. Установлено, что оптимальные показатели лоска, жесткости, впитывающей способности и прочности поверхности бумаги достигаются при величине показателя пластической вязкости дисперсии 10-20 пуаз и предела текучести 150-600 дн/см². Для дисперсии на основе *Na*-КМЦ - латекс СКС-65ПП определены значения переменных, обеспечивающие оптимальные значения вязкости дисперсии и прочности мелового слоя.

5. Покрытие с высоким лоском, оптимальными печатно-техническими свойствами получается, если связующие меловальной дисперсии как в исходном состоянии, так и при ее концентрировании в процессе сушки, сохраняют достаточную устойчивость к коагуляции. Структурообразование и ассоциация связующих приводит к снижению лоска, уменьшению жесткости и прочности поверхности, а также к увеличению впитывающей способности поверхности высокоглянцевой бумаги.

6. Исследовано влияние удельной поверхности каолина на свойства поверхности бумаги литого мелования. Установлено, что использование каолина с удельной поверхностью 10-12 м/г² позволяет достичь оптимальных показателей лоска и прочности поверхности бумаги. Замена части каолина TiO_2 несколько понижает лоск бумаги, но увеличивает прочность её поверхности и впитывающую способность, что связано с большей активностью её поверхности. В тех же условиях, $CaCO_3$ вызывает снижение лоска и прочности поверхности бумаги и повышает её впитывающую способность.

7. Предложена принципиально новая конструкция машины для непрерывного производства высокоглянцевой мелованной бумаги. ЦНИИбуммашем изготовлена пилотная установка, на которой проведен эксперимент. Разработан технологический режим производства мелованной высокоглянцевой печатной бумаги. Выдано задание на проектирование опытно-промышленной установки. Экономический эффект от освоения технологии высокоглянцевой бумаги на проектируемой установке составит 1239 тыс.руб.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Б.Г.МИЛОВ, А.И.БОНДАРЬЕВ

Влияние адсорбционного модифицирования каолина на реологические свойства и водоудержание покровных листов для мелования бумаги. "Сборник трудов ЦНИИБ", №6, изд-во "Лесная промышленность", 1971г.

2. BONDAREV A.I., MILOV B.G. Über den Einfluss der Bindemittel auf die physikalisch-chemische Struktur und die Druckeigenschaften des Hochglanzstreichpapiers.
14. EUCERA Konferenz, Budapest 1971.

3. BONDAREV A.I., TROPINA S.A., TINOMIROVA G.D., MILOV B.G.
Tükörfényű mázolt papírok felületének elektronmikroszkópos
vizsgálata. "Papírpap", 1971, 15, №6.

4. А.И. БОНДАРЕВ, В.М. ГАДУАШВИЛИ, Г.Ф. МАЗИТОВА, Б.Г. МИЛОВ.
Экспериментальное исследование влияния связующих и техно-
логических параметров процесса на вязкость меловальных
составов методом построения диаграмм "состав-свойство".
"Сборник трудов ЦНИИБ" № 7, изд-во "Лесная промышленность",
1972 г.

5. А.И. БОНДАРЕВ, В.М. ГАДУАШВИЛИ, Б.Г. МИЛОВ.
Исследование влияния природы связующих и технологических
параметров процесса на прочность мелового олоя методом
построения диаграмм "состав-свойство" с применением
симплекс-решетчатых планов.
"Сборник трудов ЦНИИБ" № 7, изд-во "Лесная промышленность",
1972 г.

6. А.И. БОНДАРЕВ, Л.И. РЕНДЕЛЬ, Г.Е. ЛАНДАУ, Л.В. КАЗИНИК.
Машина для непрерывного производства глянцевої мелованной
бумаги и других материалов с покрытиями.
Авторское свидетельство № 288543, 1970 г.

7. А.И. БОНДАРЕВ, Б.Г. МИЛОВ,
Высокогляnceвая бумага.
Заявка № 1.642.135/29-33. Решение о выдаче авторского
свидетельства от 28.06.72 г.

Результаты работы доложены на Советско-Финском симпозиуме.
Москва, июнь 1971 г.;

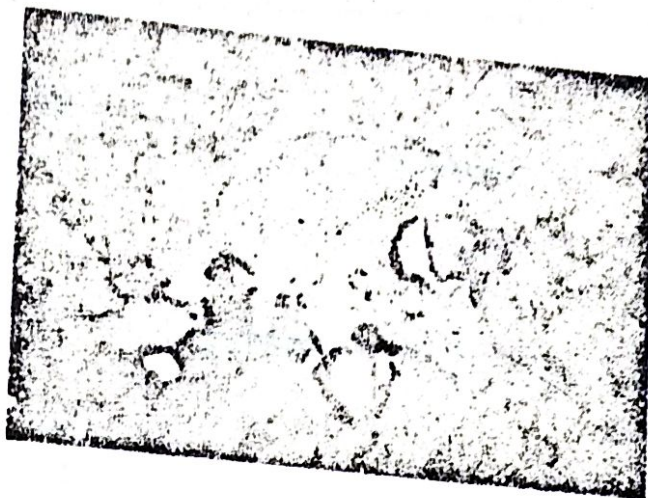
на семинаре НГО бумажной и деревообрабатывающей промышленности.
Пермь, октябрь 1972 г.;

на 14 Международной конференции Европейской ассоциации научно-

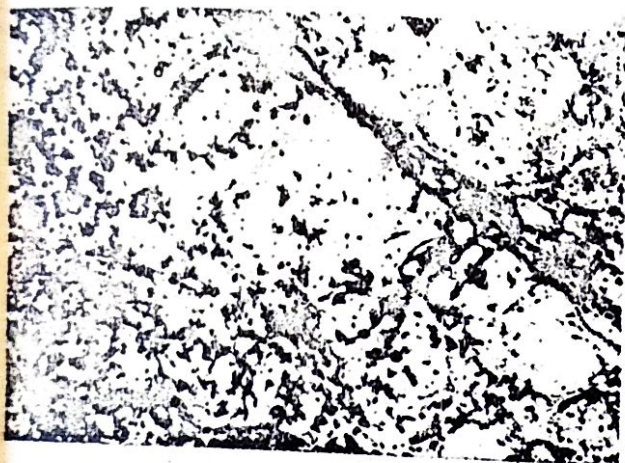
Будапешт, 1971 г.



а.)



а.)



б.)



б.)

Рис. 3. Микрофотография поверхности бумаги литого мелования, содержащей ПВС в смеси с латексом:

- а/ равномерное распределение связующих;
- б/ ассоциаты.

Увеличение x 7000

Рис. 4. Микрофотография поверхности бумаги литого мелования, содержащей в покрытии:

- а/ 10% химически-осаждённого мела;
- б/ 30% " " " " " " " " " " " "

Увеличение x 7000

Таблица 2.

Технические показатели высокоглянцевой мелованной бумаги

Наименование показателей	Нормы	Метод испытаний
1. Масса 1 м ² , г	120, 200, 250, 300, 350	ГОСТ 7514-55
2. Ровность поверхности, R_a , мк	0,2-0,4	Профилограф з-да "Калибр"
3. Лоск °К, не менее	28	-
4. Белизна %, не менее	88	ГОСТ 7690-66
5. Жесткость, поперечное направление, мк, не более	700	ГОСТ 9107-59
6. Сорность	не допускается	
7. Раковинистость	не допускается	
8. Деформации в поперечном направлении после намокания в воде в течение 3 минут, % не более	1,5	ГОСТ 12057-66
9. Рв водной вытяжки, не менее	6	ГОСТ 12523-67
10. Влажность, %	4-6	
11. Стойкость поверхности бумаги к выщипыванию в продольном направлении с лицевой стороны, м/сек, не менее	1,5	ГОСТ 17396-72
12. Красковосприимчивость - толщина слоя краски на форме, мкм, необходимая для достижения оптической плотности оттиска 1,6	2	Денситометр "Макбет", голубая краска триады 1414

Л-86895 Подписано к печати 4.У.1973г. Тираж 150. Заказ 169

Ротапринт ЦНИИБ
пос.Правдинский М.О., ул.Ленина, 15/1