

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ГИДРОФИЛЬНЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чупрова Л.В.¹, Мишурина О.А.¹, Ершова О.В.¹, Муллина Э.Р.¹.

¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния катионных и анионных проклеивающих компонентов, на влагопрочность и впитывающую способность бумаги-основы. Рассмотрено влияние химической природы гидрофобизирующих материалов на эффективность проклейки бумаги. Установлена взаимосвязь между способом введения и технологическими параметрами проклейки целлюлозы и ее влагопрочностными свойствами. Рассмотрено влияние состава по волокну и природы вводимого гидрофобизирующего компонента на прочностные свойства и впитывающую способность бумаги-основы. Дан сравнительный анализ эффективности проклейки бумаги при поверхностной обработке и при введении гидрофобизирующего материалов в волокнистую основу. Установлено влияние температурного режима процесса проклейки бумаги-основы (как поверхностной, так и в массе) при использовании карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и модифицированных форм крахмала в качестве проклеивающих компонентов. Проанализировано влияние физико-химических свойств проклеивающих веществ на процесс сорбции частиц дисперсной фазы на поверхности волокна. Дан анализ сорбционной способности катионных и анионных проклеивающих материалов волокнами целлюлозы. Рассмотрено влияние природы, обработки и состояния поверхности волокна на эффективность проклейки бумаги-основы.

Ключевые слова: проклейка, эффективность, целлюлозные волокна, свойства, гидрофильность, гидрофобность.

INFLUENCE OF SIZING COMPOUND CHEMISTRY ON HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC PROPERTIES OF CELLULOSIC MATERIALS

Chuprova L.V.¹, Mishurina O.A.¹, Ershova O.V.¹, Mullina E.R.¹.

Nosov Magnitogorsk state technical university, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

The article is concerned with the results of investigation of how cationic and anionic sizing compounds influence the wet strength and the absorbency of the base paper. The influence of water-repelling materials on paper sizing efficiency was studied. It was found that there is an interrelation between the way of cellulose introduction, process parameters of cellulose sizing and its wet strength properties. The influence of fiber composition and the chemistry of the introduced water repelling material on strength properties and absorbency of the base paper was analyzed. The comparative analysis of paper sizing efficiency was carried out for the cases of surface treatment and when the water repelling materials were introduced into the fiber base. The influence of temperature conditions of the base paper sizing process (both surface processing and introduction into the mass) was studied when such agents as carboxymethyl cellulose (CMC) and modified forms of amylose were used as sizing components. The authors carried out analysis of physical and chemical properties of sizing compounds on the process of dispersed particles sorption on the fiber surface. The research group carried out analysis of sorption capacity of cationic and anionic sizing compounds by cellulose fibers. The influence of fiber characteristics, processing and surface state on paper sizing efficiency was considered.

Key words: sizing, efficiency, cellulose fibers, properties, hydrophilic property, hydrophobic property.

Тара из бумаги и картона является наиболее экологически чистым современным видом упаковки и занимает во всем мире ведущее положение. Российский рынок бумаги и картона динамично развивается. Выпускаемые в настоящее время на Российских предприятиях целлюлозные композиционные материалы, не в полном объеме обеспечивают тех требований, которые предъявляются к высококачественной упаковке.

Для придания бумаге некоторых специфических свойств применяют различные виды проклеивающих веществ, которые сообщают бумаге водостойкость, а также и такие, которые связывают волокна между собой в бумажном листе и тем самым способствуют повышению сомкнутости и механической прочности бумаги, первые называют гидрофобизирующими, а

вторые – связующими проклеивающими веществами. В качестве таких материалов наиболее эффективно применяются: обычная и модифицированная канифоль, парафин, горный воск, стеараты, силиконы, битум, латекс, синтетические клеи на основе димеров алкилкетенов (аквапел) и др. Данные вещества придают бумаге нужную степень гидрофобности, снижают ее способность поглощать воду и делают бумагу пригодной для письма чернилами, однако они (за исключением латексов и битумов, которые обладают и связующими свойствами) не увеличивают, а даже несколько снижают механическую прочность сухой бумаги [1].

Для увеличения эффективности проклейки, а так же для повышения прочностных свойств бумаги в технологическом процессе применяют связующие проклеивающие материалы, к которым относятся: крахмал, его производные (модифицированный крахмал), животный клей, казеин, соевый протеин, производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, диоксиэтилцеллюлоза), некоторые растительные камеди (манногалактаны), жидкое стекло, синтетические полимеры – поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриламид, альгинаты, и др.

Процесс проклейки бумаги в массе начинается с момента введения клея в водно-волокнустую суспензию и завершается в сушильной части бумагоделательной машины. Следовательно, начиная с этого момента и кончая получением готовой продукции, этот процесс подвержен активному воздействию многих технологических факторов. Одновременно вносимые в коллоидно-химическую систему проклеивающие материалы и коагулянты оказывают большое влияние практически на все свойства данной системы, т. е. сами выступают возмущающим фактором [1, 6].

Проклейка в массе всегда представляет собой два параллельно протекающих и взаимно конкурирующих процесса гомо- и гетерокоагуляции. Желательной формой коагуляции при проклейке является гетерокоагуляция, которая ведет к равномерному распределению и закреплению связующего на волокне в виде мельчайших частиц, размер который в идеальном случае соответствует размеру частиц проклеивающей дисперсии. Соотношение между гетерокоагуляцией и гомокоагуляцией при проклейке может протекать по-разному. Кинетика протекания обозначенных процессов обусловлена характером применяемого сырья и материалов, а так же условиями технологического процесса. В связи с этим актуально стоит вопрос о рассмотрении влияния различных технологических факторов и природы проклеивающих и связующих материалов на качество проклейки бумаги [6].

Цель данной работы – создание научных основ и технологии создания целлюлозных материалов для высококачественной упаковки с заданным балансом гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности и заданной капиллярно-пористой структурой основы

(бумаги или картона) при использовании в качестве основного волокнистого полуфабриката макулатурное сырье.

Материалы и методы исследования – макулатурная масса, полученная путем вторичной переработки тары из картона и гофрокартона. В качестве основного проклеивающего вещества использовали модифицированный канифольный клей, который вводили в бумагу-основу на стадии размола волокнистой суспензии в соотношении к целлюлозной массе 3 %. В качестве связующих проклеивающих материалов использовали суспензии катионномодифицированного крахмала и карбоксиметилцеллюлозы. Свойства связующих компонентов исследовались как при введении их в массу, так и при поверхностной проклейке готовых отливок.

Результаты исследования.

Эффективность проклейки в значительной мере определяется качеством рабочего раствора клея, которое зависит от выбора исходного проклеивающего материала, условий варки, диспергирования и разбавления до рабочего раствора. Кроме того, одним из важных факторов, влияющих на проклейку бумаги и картона, является показатель рН на различных стадиях многостадийного процесса проклейки, вплоть до формирования листа бумаги. Значения рН массы влияет на химический состав клеевого осадка, степень его гидрофобности и удержания его в целлюлозной массе.

При проведении экспериментальных исследований было установлено что, эффективность проклейки бумаги значительно падает при рН системы более 6,0, так как формируется осадок со слабым положительным зарядом. При подкислении раствора эффективность проклейки усиливается, так как возрастает значение положительного заряда дисперсной фазы. Полученные данные показали что, при значениях рН от 4,0 до 4,5 осадок имеет наилучший эффект проклейки, так как он формирует максимальное значение положительного заряда. При таких условиях скорость процесса флокуляции максимальна. Однако, при дальнейшем усилении кислотности среды эффективность проклейки быстро падает, так как образующийся при этом осадок представляет главным образом свободные смоляные кислоты, которые сами по себе неэффективны.

На практике, для определения оптимальной рН среды и эффективности проклейки учитывается ее взаимосвязь с пенообразованием на бумагоделательной машине. Известно, что тенденция к пенообразованию максимальна при рН от 6 до 4. Осадки, образующиеся в данном диапазоне рН, содержат большое количество свободных смоляных кислот, которые являются эффективным стабилизатором пены. При рН 4 – 4,5 достигается минимальный уровень пенообразования. Образующийся при этом осадок содержит в основном различные

формы резинатов алюминия, которые имеют меньшую степень стабилизации пены, чем свободные смоляные кислоты.

Для моделирования водной среды раствора волокнистой суспензии при введении канифольного клея использовали сернокислый алюминий, который является одним из основных материалов, обуславливающих заданный диапазон рН массы и участвует в различных реакциях по схеме целлюлозная масса – раствор клея – сернокислый алюминий.

При проведении исследований по установлению влияния температуры на эффективность проклейки бумаги было отмечено что, при увеличении температуры волокнистой суспензии прямопропорционально возрастает расход канифольного клея и снижается эффективность проклейки бумаги. Данный факт может объясняться изменением величины и формы клеевых частиц. Кроме того, с повышением температуры воды объем хлопьеобразования при осаждении канифольных клеев снижается. Поэтому для компенсации снижения объема осаждающихся частиц и их грубодисперсного характера нужно увеличить расход канифоли. Так, повышение температуры воды с 15°C до 30 °С, влечет увеличение расхода канифоли в 1,7 раза.

Высокий проклеивающий эффект нейтральных клеев, получивших преимущественное распространение на отечественных предприятиях, наблюдается при температуре бумажной массы от 15°C до 18 °С. Повышение температуры до 30 °С требует значительного увеличенного расхода клея, а при температуре 35 – 40 °С нейтральный клей оказывается малоэффективным. В этом случае можно рекомендовать обратное введение химикатов или высокосмоляной клей. Если нет возможности избежать высокой температуры и приготовить высокосмоляной клей, следует до минимума сократить хранение рабочего раствора клея, что предотвратит укрупнение частиц и потерю стабильности на этой стадии, а также перенести подачу сульфата алюминия ближе к сеточной части, например перед смесительным насосом. Эта мера заметно снизит укрупнение и агрегатирование осадков за счет сокращения до минимума время реакции с канифольным клеем.

В ранних работах отмечалось что, на эффективность проклейки и прочностные свойства бумаги большое влияние оказывает композиционный состав по волокну [2,3]. Установлено, что по степени проклеиваемости волокнистые материалы располагаются в следующей последовательности: целлюлоза сульфатная, древесная масса, целлюлоза сульфитная, макулатурная масса. Кроме того, отмечено, что степень отбеливания целлюлозных волокон также влияет на эффективность проклейки бумаги [4,5].

Для увеличения эффективности проклейки в массе на практике широко используются связующие проклеивающие вещества, при введении которых усиливаются силы связи между волокнами и повышается прочности бумаги, склеивая волокна между собой. Кроме того,

связующие вещества способствуют улучшению проклейки бумаги канифольным клеем, делая ее более надежной и стабильной: бумага не расклеивается при хранении.

Связующие материалы могут быть введены в массу или нанесены на поверхность бумаги. Проклейка в массе гораздо проще и не требует дополнительной сушки бумаги, однако расход проклеивающего вещества несколько больше, так как часть его теряется со сточными водами.

В настоящее время находят применение следующие связующие материалы: крахмал как натуральный, так и модифицированный; производные крахмала – катионный крахмал, диальдегидкрахмал и др.; манногалактаны, получаемые из растительной камеди семян некоторых бобовых растений; протеины – животный клей, казеин, соевый протеин; производные целлюлозы – метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др.; синтетические полимеры – поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиакриламид и др.; влагопрочные смолы; латексы, жидкое стекло и др.

В работе были проведены исследования по установлению влияния на эффективность проклейки карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и катионномодифицированного крахмала.

Простые эфиры целлюлозы – (КМЦ) относятся к искусственным полимерным гидрофильным материалам. Введение небольших количеств КМЦ в бумажную массу значительно улучшает ее смоляную проклейку и делают бумагу более гидрофобной. При этом следует отметить что, КМЦ имеет анионный характер, вследствие чего адсорбируется целлюлозой без вспомогательных средств очень плохо. Как было сказано ранее, в качестве коагулянта и модификатора рН в работе использовали суспензию сульфата алюминия. В ходе исследования было отмечено что, при введении в волокнистую массу КМЦ процесс коагуляции связующего протекает мгновенно.

Появление липкости и связующих свойств крахмала связано с процессом его клейстеризацией при нагревании водных дисперсий. Предельная температура, после которой крахмальные зерна набухают и дисперсия превращается в золь с клейкими и связующими свойствами, называется температурой клейстеризации, зависящей от происхождения крахмала. Истинные растворы крахмала в воде являются термодинамически неустойчивыми. При понижении температуры происходит их ретроградация, проявляющаяся в частичной кристаллизации и агрегатировании амилозной фракции, и выпадении ее из раствора в виде мелкодисперсного гранулированного осадка. Лучшими пленкообразующими свойствами обладают катионно-модифицированные крахмалы, у которых в наибольшей степени подавлена ретроградация (агрегация амилозной фракции). При поверхностной проклейке бумаги такими крахмалами одним и тем же способом, качество проклейки будет зависеть от молекулярной массы крахмала и концентрации клейстера. В процессе исследования было отмечено что, процесс клейстеризации используемого крахмала наблюдается по достижении 68 °С.

Сравнительный анализ влияния природы, объема и способа вводимого гидрофобизирующего связующего материала представлены в таблицах 1 – 4.

Об эффективности проклейки бумаги судили по показателям степени проклейки (ГОСТ 13648.6-86), капиллярной впитываемости (ГОСТ 12602-67), прочности (ГОСТ 13525.1-79) [1].

Таблица 1

Определение эффективности проклейки исследуемых образцов макулатурного картона при использовании крахмала (проклейка в массе)

Показатели эффективности проклейки бумаги	Масса вводимого связующего на 100 сухого целлюлозного сырья, г				
	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Толщина, мм	0,598	0,608	0,615	0,621	0,623
Масса картона площадью 1 м ²	6,42	6,48	6,50	6,46	6,45
Степень проклейки образца, с/мм	2,26	2,42	2,50	2,34	2,24
Капиллярная впитываемость, мм	4,84	4,14	3,92	3,60	4,18
Разрушающее усилие, Н	52,47	74	89,31	114,09	56,89
Предел прочности, МПа	41,00	45,31	55,38	55,61	45,23

Таблица 2

Определение эффективности проклейки исследуемых образцов макулатурного картона при использовании крахмала (поверхностная проклейка)

Показатели эффективности проклейки бумаги	Масса наносимого связующего на поверхность образца макулатурного картона, г				
	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Толщина, мм	0,603	0,611	0,619	0,625	0,629
Масса картона площадью 1 м ²	6,51	6,56	6,65	6,68	6,71
Степень проклейки образца, с/мм	3,86	3,92	3,95	4,04	4,24
Капиллярная впитываемость, мм	3,74	4,98	4,12	3,56	3,28
Разрушающее усилие, Н	80,22	86,12	97,45	119,42	126,78
Предел прочности, МПа	75,00	83,31	85,44	92,61	95,57

Анализ полученных результатов показал что, в случае использования катионно-модифицированных суспензий крахмала в качестве связующего гидрофобизирующего материала, при поверхностной проклейке ее эффективность значительно выше. В случае использования крахмала при проклейке в бумажной массе (на стадии отлива) наблюдается тенденция возрастания прочностных и впитывающих показателей до значения 1 г (на 100 г сухого целлюлозного сырья), а далее качественные показатели снижаются. Данный факт может объясняться снижением эффективности действия сил межволоконного сцепления вследствие разубоживания волокнистой массы.

Таблица 3

Определение эффективности проклейки исследуемых образцов макулатурного картона при использовании КМЦ (проклейка в массе)

Показатели эффективности проклейки бумаги	Масса вводимого связующего на 100 сухого целлюлозного сырья, г				
	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Толщина, мм	0,432	0,448	0,475	0,491	0,518
Масса картона площадью 1 м ²	6,62	6,72	6,85	6,96	7,15
Степень проклейки образца, с/мм	2,96	3,22	3,42	3,54	3,24
Капиллярная впитываемость, мм	4,91	4,36	4,15	3,92	4,28
Разрушающее усилие, Н	71,87	88,91	96,71	141,11	92,42
Предел прочности, МПа	58,00	65,77	75,38	89,61	65,23

Таблица 4

Определение эффективности проклейки исследуемых образцов макулатурного картона при использовании КМЦ (поверхностная проклейка)

Показатели эффективности проклейки бумаги	Масса вводимого связующего на 100 сухого целлюлозного сырья, г				
	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Толщина, мм	0,492	0,523	0,535	0,561	0,578
Масса картона площадью 1 м ²	6,75	6,78	6,88	7,05	7,23
Степень проклейки образца, с/мм	3,26	3,52	3,86	3,94	4,22
Капиллярная впитываемость, мм	3,74	3,28	3,12	2,56	2,28
Разрушающее усилие, Н	84,27	92,45	99,34	122,10	134,78
Предел прочности, МПа	61,45	77,81	92,18	105,61	85,23

Анализ эффективности применения КМЦ в качестве связующего гидрофобизирующего материала показал что, при поверхностной проклейке бумаге показатели впитываемости и прочности имеют большие значения в сравнении с результатами проклейки в массе. Кроме того, сравнительный анализ полученных результатов по крахмалу и КМЦ показал что, по всем исследуемым показателя карбоксиметилцеллюлоза более эффективна в качестве связующего проклеивающего материала.

Заключение.

Полученные практические результаты позволили сделать следующие выводы:

- эффективность проклейки анионоактивными материалами (при условии использования сернокислого алюминия в качестве коагулятора) наиболее эффективна в сравнении катионномодифицированными крахмалами. Кроме того, значительно возрастают и прочностные свойства бумаги;
- метод поверхностной проклейки бумаги-основы более перспективен и эффективен ввиду получения более прочных и гидрофобных целлюлозных материалов.

Список литературы

1. Вайсман, Л.М. Структура бумаги и методы ее контроля / Л.М. Вайсман. — М.: Лесная промышленность, 1973. — 152 с.
2. Мишурина О.А., Тагаева К.А. Исследование влияния композиционного состава по волокну на влагопрочностные свойства исходного сырья при производстве картонных втулок // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. — 2013. — Т. 1. № 71. — С. 286-289.
3. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Исследование влияния химического состава углеводородной части различных видов целлюлозных волокон на физико-механические свойства бумаг для гофрирования // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. № 8. С. 52-55.
4. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Ершова О.В. Исследование влияние качества исходного сырья на прочностные свойства картонных втулок // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 1. С. 254.
5. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона рН // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 2-2. С. 43-46.
6. Фляте, Д. М. Технология бумаги: учеб. для вузов — М.: Лесная промышленность, 1988. — 440 с.

Рецензенты

Бигеев В.А., д.т.н., профессор; директор института металлургии, машиностроения и металлообработки ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск;

Стеблянко В.Л., д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.