

УДК 676.014:676.017

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ГИДРОФОБИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГ И КАРТОНОВ

Муллина Э.Р., Ершова О.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: erm_73@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния проклеивающих компонентов различной природы, на влагонепроницаемость и впитывающую способность композиционных целлюлозных материалов на основе вторичного сырья. Рассмотрено влияние состава по волокну и природы вводимого гидрофобизирующего компонента на прочностные и сорбционные свойства бумаги-основы. Представлен анализ сорбционной способности катионных и анионных проклеивающих материалов волокнами целлюлозы. Рассмотрено влияние природы, способа обработки и состояния поверхности волокна на эффективность проклейки целлюлозы-основы. Проанализирована зависимость между показателями проклейки и впитывающей способности целлюлозы-основы. Установлена взаимосвязь между показателями впитываемости и адгезионными свойствами целлюлозы-основы при различных способах ее обработки. Представлены результаты влияния прочностных и сорбционных свойств целлюлозы-основы на показатели прочности при расслаивании на примере образцов склеенного картона. Рассмотрено влияние прочностных, влагонепроницаемых и адгезионных свойств исходного волокнистого сырья на качество готовой продукции. Дан анализ эффективности процессов проклейки картона-основы при различных способах его переработки. Предложены способы химической модификации целлюлозы-основы с целью улучшения эксплуатационных свойств бумажной упаковки.

Ключевые слова: бумага-основа, сорбционные свойства, проклейка, проклеивающие материалы, адгезия, качество, бумажная упаковка

CHEMICAL ASPECTS OF THE PROCESS OF THE SECONDARY HYDROPHOBIC CELLULOSE FIBERS WHEN RECEIVING PACKAGING TYPES PAPER AND CARDBOARD

Mullina E.R., Ershova O.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: erm_73@mail.ru

The article is concerned with the findings of the study of the influence of gluing compositions of different nature on the wet strength and absorbency of the base paper. The authors studied the influence of fiber composition and the nature of the introduced hydrophobe component on strength and sorption properties of the base paper. The analysis of sorption capacity of cationic and anionic gluing materials with cellulose fibers was carried out and described. The influence of the nature of fiber, its processing method and the fiber surface state on the gluing efficiency of the base paper was studied. The relation between the gluing process characteristics and the absorbency of the base paper was analyzed. The research group found the relationship between the absorbency and adhesive properties of the base paper when different processing methods are used such as agglutinating, lamination and others. The influence of strength and sorption properties of the base paper on the separation strength characteristics was described for corrugated, pasted, coated and laminated cardboard. The influence of strength, wet strength and adhesive properties of the initial fiber stock on the quality of the finished product was considered. The efficiency of gluing process of the base paper for different processing methods was analyzed. The authors offered some methods of chemical modification for the base paper to improve performance characteristics of the paper packaging material.

Keywords: base paper, sorption properties, glue process, gluing materials, adhesion, quality, paper wrapper

Адгезионные свойства бумаг и картонов определяются прежде всего показателями сорбции, которые в свою очередь напрямую зависят от впитывающей способности целлюлозной основы. Структура и свойства волокнистой основы определяются композиционным составом по волокну, а также количеством проклеивающих и наполняющих веществ, используемых в технологии изготовления целлюлозной композиции [1–7, 17].

Производство многих видов упаковочных бумаг и картонов предусматривает использование макулатуры в качестве основного сырья [8, 9, 12, 13]. Известно, что для эффективного применения макулатурной

массы в широком ассортименте для производства целлюлозно-бумажных изделий ее необходимо подвергать глубокому облагораживанию с высокой степенью восстановления бумагообразующих свойств, что требует значительных капиталовложений. Дело в том, что при использовании в бумажном производстве низкокачественных волокнистых полуфабрикатов вообще и вторичного сырья в частности возникает ряд проблем, требующих серьезных логистических проработок, материалы, получаемые из такого сырья, не имеют достаточного уровня прочности, жесткости и чистоты поверхности [5, 10–12].

На протяжении многих лет для модификации сорбционных свойств поверхности упаковочной бумаги (или картона) использовались нативные крахмалы. Их основное преимущество – низкая стоимость, а главный недостаток – значительный расход на тонну продукции и замедление процесса обезвоживания [1, 13, 16, 20]. В настоящее время нативный крахмал в качестве связующего и проклеивающего компонента применяется крайне редко из-за присущих ему недостатков, отмеченных выше. Его повсеместно заменили модифицированными крахмалами различного вида [1, 6, 11].

Исследованиями доказано, что на основе крахмала можно создать полиэлектролитные флокулянты, если ввести в макромолекулы амилозы и амилопектина ионизируемые группы [1, 5, 11, 17]. Одновременно было установлено, что обработка крахмала окислителями (различной природы и активности) [2, 11, 14, 15], ферментами, прививка карбоксиметильных, карбонильных и оксипропильных групп могут существенно улучшить функциональные свойства нативного крахмала при склеивании, использовании для поверхностной проклейки и в качестве связующего в меловальных пастах [20].

В последнее время широкое применение в производстве бумаги и картона находят катионномодифицированные формы крахмала. Установлено, что они имеют прочную адсорбцию к волокну и хорошо удерживаются в массе, благодаря чему покрывают большую поверхность волокон и дают хорошее внутреннее сцепление при низком расходе. В дополнение, катионные крахмалы являются эффективным средством удержания мелочи, наполнителей и вредной смолы. Если удержание катионных крахмалов в бумажном полотне достигает 95%, то они ведут себя как полимерные флокулянты, что обычно характерно для низкомолекулярных катионных полимеров. При этом мягкая флокуляция позволяет получать в бумажной массе вместо огромных флокул небольшие микрофлокулы, что важно с точки зрения показателя неоднородности просвета бумаги [1, 2, 9, 11, 17, 18].

Известно, что волокна целлюлозы заряжены отрицательно. Так, многие авторитетные ученые, в числе которых В.И. Юрьев [18] и Т. Линдстрем [19], считали, что первопричиной возникновения отрицательного заряда на поверхности целлюлозных фибрилл, диспергированных в воде, являются ионизация карбок-

сильных групп и вообще диссоциация всех электролитических активных групп на поверхности целлюлозы. При этом само содержание карбоксильных групп (в которые гипотетически могли окислиться так много гидроксильных групп) ничтожно мало для создания столь сильного заряда [4], а скорее всего, заряд поверхности целлюлозы вызван ориентацией диполей воды [16].

Установлено, что взаимодействие катионного крахмала с отрицательно заряженными целлюлозными волокнами протекает по механизму мозаичного сцепления: полимерные цепи положительно заряженного крахмала оседают подобно элементам мозаики на волокнах и частях наполнителя, тем самым перезаряжая лишь отдельные области. Взаимодействие участков с противоположным зарядом приводит к мозаичному сцеплению частиц с образованием макрофлокул, относительно устойчивых к воздействию сил сдвига [18, 19].

Проведенный литературный анализ показал, что физико-химические аспекты процессов гидрофобизации целлюлозных волокон катионными формами крахмала освещены недостаточно подробно. При этом отмечено, что эффективность применения и использования катионного крахмала целесообразно разрабатывать индивидуально для каждого предприятия исходя из особенностей используемого сырья и технологического оборудования.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись образцы композиционных целлюлозных материалов с различным содержанием гидрофобизирующих добавок и волокон вторичной целлюлозы.

Экспериментальные исследования проводились по следующему методикам: определение композиции исследуемых образцов бумаги и картона по ГОСТ 7500-85; определение зольности по ГОСТ 7629-934; определение прочности на разрыв и удлинения при растяжении по ГОСТУ 13525.1-79; определение сопротивления расслаиванию картона проводилось по ГОСТ 13648.6-86; определение влажности по ГОСТ 13525.19-91; определение поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании по ГОСТ 12605-97; определение капиллярной впитываемости по ГОСТУ 12602-67; определение степени проклейки по ГОСТ 13648.6-86; определение влагостойкости свойств гофрированного картона по ГОСТ 13.525.19-91 (Бумага и картон).

Влагостойкость – это отношение прочности гофрированного картона во влажном состоянии к прочности в сухом состоянии, выраженном в процентах.

В нашем случае прочность определялась при помощи прибора сопротивления продавливанию (ПП-1). Методика проведения эксперимента указана в ГОСТ 13525.8-86.

Метод заключается в определении давления, необходимого для разрушения зажатого по кольцу образца бумаги, по ГОСТ 13525.8-86 «Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию». Сопротивление бумаги продавливанию определяют на приборе ПР-1. Принцип действия прибора заключается в нагружении гидростатическим давлением испытуемого образца, представляющего собой круглую мембрану, защемленную по периметру. Прибор состоит из станины, на которой укреплен цилиндр с камерой, заполненный глицерином. Внутри камеры перемещается плунжер с резиновой манжетой, верхнее отверстие камеры закрывается резиновой диафрагмой, прижимаемой к краям камеры вставным кольцом и гайкой.

При испытании образец целлюлозного материала кладут на диафрагму и зажимают с помощью прижимного стакана посредством рычага с эксцентриком. При перемещении плунжера, осуществляемого вращением маховика, в камере создается давление, для контроля которого служит манометр. Из листов картона вырезают образцы размером 70x70 мм. Установив контрольную стрелку манометра на нулевое положение шкалы, вставляют образец бумаги в зазор между прижимным стаканом и вставным кольцом и зажимают его, поворачивая рычаг по часовой стрелке до отказа. Затем равномерно начинают вращать маховик по часовой стрелке со скоростью 50–60 об/мин. После разрушения образца вращением маховика в обратную сторону снимают давление в камере.

Повышенная атмосферная влажность составляла 98% и была смоделирована с помощью насыщенного раствора соли (K_2SO_4) при концентрации 11 г/100 г воды.

При проведении экспериментальных исследований влагостойкость достигалась путем химической модификации впитывающей способности целлюлозных волокон. Для изменения сорбционных свойств волокнистой основы в бумажную массу в мокрой части КДМ в процессе изготовления картона вводили катионномодифицированные формы крахмала.

При реализации экспериментов применялись стандартные и общепринятые методы оценки свойств нативных и модифицированных крахмалов: электрофоретический, микроструктурный, вискозиметрический; для определения качества получаемых образцов продукции использовали физико-механические, химические и сорбционные методы анализа. Процессы адгезии рассматривались на примере различных способов обработки образцов картона. Обработку экспериментальных данных проводили на основе методов математической статистики с применением программного обеспечения Statistika 6.0 и Microsoft Excel.

Результаты исследования и их обсуждение

Основной задачей экспериментальных исследований являлось создание различных видов целлюлозных композиционных материалов, преимущественно из волокон вторичной целлюлозы (до 60%), с заданным балансом гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности целлюлозной основы. В качестве исходного сырья использовалась

макулатурная масса картонов и гофрокартонов. В качестве катионного модификатора нативного крахмала использовали соединения четвертичных ароматических аминов.

На основании полученных результатов было установлено, что эффективность процесса адгезии при различных способах получения композиционных материалов напрямую зависит от структуры бумаги-основы и ее впитывающей способности. При этом отмечено, что композиционная устойчивость материала определяется химическим составом и природой наносимых полимеров.

Значения ζ -потенциала коллоидных частиц модифицированного крахмала определяли методом электрофореза. По результатам исследований было установлено, что при введении катионита массовой долей до 12% происходит полная нейтрализация отрицательного поверхностного заряда частиц нативного крахмала (достигается изоэлектрическая точка состояния). При дальнейшем введении катионита наблюдается медленная перезарядка частиц крахмала и при содержании катионита более 18% практически не фиксируется увеличение величины ζ -потенциала коллоидных частиц. В дальнейших исследованиях использовали катионный крахмал с содержанием катионита 18%.

Серьезным недостатком применения катионного крахмала является ограничение его количества. Введение избыточного количества катионного крахмала приведет к суммарному катионированию частиц все коллоидной системы заряду. Этого не следует допускать, поскольку перезарядка приведет к резкому снижению производительности мокрой части бумагоделательной машины, ухудшению общего удержания крахмала на целлюлозных волокнах.

«Катионная потребность» целлюлозной массы зависит от вида и структуры волокнистого сырья, а также от pH раствора и фонового состава электролитов, так как катионный крахмал выполняет двойную роль, служит полиэлектролитом для снижения отрицательного заряда поверхности волокна и одновременно полимером-фиксатором анионных загрязнений [6, 10].

В работе экспериментальным путем была определена «катионная потребность» исследуемой целлюлозной массы – а именно макулатуры различных марок картона и гофрокартона. Согласно полученным результатам эффективное содержание катионного крахмала, обеспечивающее необходимые сорбционные свойства бумаге-основе,

используемой для производства упаковочных видов картона (склеенного, гофрированного и др.) определяется соотношением 8 кг/т. При этом степень удержания крахмала на волокне составила более 95%.

В процессе проведения исследований было отмечено, что при повышении содержания волокон макулатурной массы в композиции полученных образцов целлюлозных материалов значительно снижаются показатели влагопрочности готовой продукции. Данный факт может объясняться снижением эффективности действия сил межволоконного сцепления вследствие разубоживания волокнистой массы деструктурированными волокнами макулатуры.

Производство многих видов упаковочных бумаг и картонов, например картона для плоских слоев, бумаги для гофрирования и обёрточной бумаги предусматривает использование макулатуры в качестве основного сырья. Этот ассортимент требует наименьших затрат на тонну продукции. Чтобы применять макулатурную массу в широком ассортименте целлюлозно-бумажных изделий, ее необходимо подвергать глубокому облагораживанию с высокой степенью восстановления бумагообразующих свойств, что требует капиталовложений несколько иного порядка. Дело в том, что при использовании в бумажном производстве низкокачественных волокнистых полуфабрикатов вообще и вторичного сырья в частности возникает ряд проблем, требующих серьезных логистических проработок, материалы, получаемые из такого сырья, не имеют достаточного уровня прочности, жесткости и чистоты поверхности [8, 9, 12, 13].

При ведении катионно-модифицированных форм крахмала в композицию целлюлозных материалов наблюдается тенденция к увеличению показателей влагопрочности получаемых образцов картона. Такая зависимость может объясняться тем, что они имеют прочную адсорбцию к волокну и хорошо удерживаются в массе, благодаря чему покрывают большую поверхность волокон и дают хорошее внутреннее сцепление при низком расходе. В дополнение, катионные крахмалы являются эффективным средством удержания мелочи, наполнителей и вредной смолы. Если удержание катионных крахмалов в бумажном полотне достигает 95%, то они ведут себя как полимерные флокулянты, что обычно характерно для низкомолекулярных катионных полимеров. Мягкая флокуляция позволяет

получать в бумажной массе вместо огромных флокул небольшие микрофлокулы, что важно с точки зрения показателя неоднородности просвета бумаги [1, 2, 11].

Таким образом, технология гидрофобизации целлюлозной основы (в массе) катионномодифицированными крахмалами эффективна для получения упаковочных видов бумаг и картонов. Данная технология дает возможность производить упаковку из вторичного сырья с требуемыми сорбционными и барьерными характеристиками. Кроме того, вариативность полученных результатов доказывает возможность целенаправленно производить основу в соответствии с требованиями конкретного заказчика.

Выводы

– эффективность процессов адгезии при различных способах получения целлюлозных упаковочных материалов (с содержанием макулатурной массы до 60%) напрямую зависит от структуры бумаги-основы и ее сорбционных свойств;

– оптимальная адгезия возможна при незначительном проникновении адгезива в поверхность бумаги, и этим показателем можно управлять;

– для улучшения процессов адгезии целлюлозных материалов целесообразно варьировать сорбционными свойствами их поверхности путем катионирования волокнистой основы;

– в качестве катионного модификатора суспензии нативного крахмала эффективно использовать соединения класса четвертичных ароматических аминов;

– «катионная потребность» волокон целлюлозной массы, полученной преимущественно из макулатуры различных марок картона и гофрокартона (до 60%), составляет 8 кг/т;

– использование катионно-модифицированных крахмалов в качестве гидрофобизирующих добавок позволяет получить влагопрочные образцы картонов.

Список литературы

1. Андреева С.Л., Кожевников С.Ю., Дулькин Д.А., Дубовый В.К. Теоретические основы технологии повышения прочности картона из макулатуры полимерами // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 179–181.
2. Аким Э.Л. Обработка бумаги (основы химии и технологии обработки бумаги и картона). – М., 1979.
3. Александр В.А. Влияние электрокинетического потенциала волокнистой массы на процессы производства бумаги: обзор. – М., 1975. – 48 с.
4. Аксельрод Г.З., Смолин А. С., Иванов М. А., Фомина М.Л., Ходырева Н. В. О природе электрокинетического потенциала целлюлозы // Сб. трудов ВНИИБа. – 1973. – Вып. 65. – С. 58–64.

5. Вайсман Л.М. Структура бумаги и методы ее контроля / Л.М. Вайсман. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 152 с.
6. Ермаков С.Г., Хакимов Р.Х. Технология бумаги. – Пермь: Пермский гос. тех. университет, 2002.
7. Иванов С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов. – М.: Лесная промышленность, 1970. – 700 с.
8. Кусмауль К.В. Тара с повышенными потребительскими свойствами / К.В. Кусмауль. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1966. – 18 с.
9. Кирван, Марк Дж. Упаковка на основе бумаги и картона / Марк Дж. Кирван – пер. с англ. / СПб.: Профессия, 2008. – 488 с.
10. Мозырева Е.А., Санников С.П. Проклейка бумажной массы: методические указания. – Екатеринбург: УГЛТА, 1996. – 22 с.
11. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16572>.
12. 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.
13. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Ершова О.В. Исследование влияния качества исходного сырья на прочностные свойства картонных втулок // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12226>.
14. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115–118.
15. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
16. Пенкин А.А. Применение карбонатных наполнителей, модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати // Труды БГТУ. № 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2009. – Т. 1, № 4. – С. 290–293.
17. Фляте Д.М. Технология бумаги: учеб. для вузов. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 440 с.
18. Юрьев В.И. О поверхностном (термодинамическом) потенциале целлюлозных волокон // Межвуз. сб. науч. трудов. – Л., 1980. – № 6. – С. 50–53.
19. Lindström T., Eklund D. Paper chemistry, an introduction, Grankulla, Finland. – 1991. – P. 306.
20. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Т. 10, № 24. – P. 44812–44814.