

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кафедра технологии целлюлозы и композиционных материалов

Л. Г. Махотина, А. Г. Кузнецов, Д. Ю. Уварова

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Утверждено Редакционно издательским советом университета в качестве
учебно-методического пособия**

**Санкт-Петербург
2020**

УДК 676:661.728(075)

ББК 35.77я7

Т 384

Рецензент:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета

им. С.М. Кирова

В.И. Роцин

доктор технических наук, доцент, и. о. заведующего кафедрой технологии бумаги и картона Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий

и дизайна

Е. Г. Смирнова

Махотина Л.Г., Кузнецов А.Г., Уварова Д.Ю.

Технология целлюлозных композиционных материалов: учебно-методическое пособие / Л. Г. Махотина, А. Г. Кузнецов, Д. Ю. Уварова. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 55 с.

ISBN 978-5-91646-232-6

В учебно-методическом пособии приводится описание теоретических основ производства целлюлозных композиционных материалов и методические рекомендации выполнения лабораторных работ; показаны этапы выполнения лабораторных работ.

Пособие предназначено для студентов-бакалавров направлений 18.03.01 «Химическая технология» и 29.03.03 «Технология упаковочного производства» всех форм обучения и для самостоятельной работы.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД.

Утверждено к изданию методической комиссией института технологии Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД.

ISBN 978-5-91646-232-6

© Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2020

© Махотина Л.Г., Кузнецов А.Г., Уварова Д.Ю.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ	5
1.1. Полимеры, применяемые при производстве ЦКМ.....	5
Лабораторная работа № 1 Получение ЦКМ с полимерным покрытием и изучение его свойств.....	8
1.2. Получение ЦКМ с полимерным покрытием	8
1.3. Изучение свойств ЦКМ с полимерным покрытием	12
2. ЦКМ С МЕЛОВАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ПЕЧАТИ.....	17
2.1. Физико-химические основы технологии мелования.....	17
Лабораторная работа № 2 Получение ЦКМ с меловальным покрытием для печати и исследование его свойств	21
2.2. Получение ЦКМ с меловальным покрытием.....	21
2.3. Изучение свойств ЦКМ для печати с меловальным покрытием	28
3. ДЕКОРАТИВНЫЕ БУМАЖНО-СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ	35
3.1. Физико-химические основы процесса получения декоративного бумажно-слоистого пластика	36
Лабораторная работа № 3 Получение декоративного бумажно-слоистого пластика и изучение его свойств	40
3.2. Изучение физико-механических и структурных свойств бумаги различного назначения	40
3.3. Получение ДБСП и изучение свойств образцов.....	46
4. ОБОИ ВЛАГОСТОЙКИЕ С ВОДОАКТИВИРУЕМЫМ КЛЕЕВЫМ СЛОЕМ (ГУММИРОВАННЫМ)	50
Лабораторная работа № 4 Получение обоев влагостойких с водоактивируемым клеевым слоем (гуммированным) и изучение свойств образцов.....	50
4.1. Изготовление образцов влагостойких обоев.....	50
4.2. Изучение свойств обоев с полимерным покрытием.....	51
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	54

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целлюлозные композиционные материалы (ЦКМ) получают в результате нанесения покрытий или пропитки целлюлозы, бумаги или картона природными, искусственными или синтетическими полимерами [1, 2]. Целлюлозный компонент выполняет армирующие функции, причем армирующим элементом могут являться целлюлозные фибриллы, волокна или сформированные из фибрилл и волокон бумага и картон.

Достоинствами целлюлозного компонента являются высокая прочность целлюлозных фибрилл, большая гидрофильность и впитывающая способность, отсутствие у целлюлозы термопластичности, практическая неисчерпаемость сырьевой базы благодаря постоянно происходящему в природе биосинтезу целлюлозы и способности легко подвергаться вторичной переработке, легкая биоразрушаемость использованных изделий.

Полимер устраняет недостатки целлюлозного компонента: увеличивает прочностные и эластические свойства, снижает падение прочности во влажном состоянии, придает специальные свойства и т. д.

В пособии рассмотрено получение и свойства целлюлозных композиционных материалов, получаемых в результате:

- обработки бумаги и картона: ЦКМ с полимерным покрытием, ЦКМ с меловальным покрытием для печати;
- переработки бумаги и картона: различные виды обоев и декоративных бумажно-слоистых пластиков.

В целях лучшего усвоения и анализа результатов при выполнении лабораторного практикума конкретным методикам предшествует изложение теоретических вопросов, объясняющих суть происходящих физико-химических процессов при технологии ЦКМ.

1. ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

ЦКМ с полимерным покрытием используется в основном для производства тары и упаковки [3, 4]. Тара из бумаги и картона является наиболее экологически чистым видом упаковки, занимает во всем мире ведущее положение. Свыше 40 % мирового потребления бумаги и картона приходится на тароупаковочные их виды [5, 6].

1.1. Полимеры, применяемые при производстве ЦКМ

Полимеры являются основным компонентом в покровных и пропитывающих композициях и могут выполнять роль пленкообразующих, связующих или клеящих веществ.

К пленкообразующим относятся полимеры, способные образовывать на поверхности бумаги или картона непрерывные, прочные, эластичные пленки, придающие ЦКМ защитные и барьерные свойства, такие как жиро-, газо-, воздухо-, водо-, паронепроницаемость, стойкость к атмосферным и химическим воздействиям, способность к склеиванию с целью герметизации упаковки.

В качестве пленкообразующих используют водорастворимые полимеры в виде растворов и органорастворимые полимеры в виде синтетических дисперсий (латексов), расплавов и пленок [7].

1.1.1. Водорастворимые полимеры

Модифицированный крахмал является одним из наиболее широко используемых полимеров, как пленкообразующее вещество при поверхностной проклейке офсетной и офисной бумаги.

Природный крахмал получают из клубней картофеля, зерен пшеницы, кукурузы, тапиоки в виде мелких гранул (зерен), различающихся по форме и величине. В состав зерен крахмала входят два полисахарида – амилоза и

амилопектин с различной степенью полимеризации и характером связей элементарных звеньев. Различное строение амилозы и амилопектина обуславливает их различие по физико-механическим свойствам [8, 9].

В холодной воде природный крахмал не растворяется, образуя суспензии, склонные к осаждению. При нагревании водных суспензий крахмала происходит клейстеризация и он переходит в гель. Крахмальный клейстер, полученный из немодифицированных крахмалов, имеет высокую вязкость при очень низкой концентрации и высокую термодинамическую неустойчивость.

Все эти недостатки устраняются в процессе модификации крахмала. Процессы модификации в зависимости от условий обработки сопровождаются окислением, деполимеризацией, этерификацией гидроксильных групп, а также частичным разрушением амилопектина с образованием амилозы. Это приводит к изменению химических, физических свойства крахмала, изменению реологические свойств, снижению вязкости и увеличению стабильности растворов, снижению склонности к ретроградации.

Простые эфиры целлюлозы относятся к искусственным полимерам, обладают связующими, пленкообразующими и клеящими свойствами, что делает их пригодными для поверхностной проклейки.

Из них натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) – продукт реакции щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой приобрели наибольшее применение в процессах обработки. Для нанесения покрытий применяются продукты, имеющие степень замещения гидроксильных групп 0,6 – 0,8.

Чистый продукт Na-КМЦ – это волокнистые или порошкообразные материалы белого цвета, хорошо растворимые в воде. Максимальная вязкость растворов, способствует образованию жиронепроницаемых пленок; а растворы с низкой вязкостью применяют в целях снижения пыления и выщипывания.

Поливиниловый спирт (ПВС) – это синтетический полимер, который получают гидролизом поливинилацетата (ПВА) в присутствии щелочи.

Лучшими пленкообразующими и клеящими свойствами обладает ПВС со степенью полимеризации 60 – 90 и содержанием ПВА 20 %. Растворяется ПВС в горячей воде при $t = 80 - 90$ °С.

ПВС обладает хорошими пленкообразующими свойствами, образует при поверхностной обработке бумаги пленки с высоким сопротивлением разрыву. Покрытия на основе ПВС масло-, жиро- и газонепроницаемые.

1.1.2. Латексы или дисперсии полимеров

Латексы – это коллоидные водные дисперсии полимеров с диаметром частиц 50 – 300 нм, стабилизированные поверхностно-активными веществами, содержащими гидратирующие группы [10].

Классифицируют латексы в зависимости от их происхождения: *натуральные, синтетические, искусственные и модифицированные.*

Натуральный латекс представляет собой млечный сок каучуконосного растения бразильской гевеи. Каучук, находящийся в латексе, представляет собой 1,4-цис-полиизопрен. Содержание его достигает 30 – 40 %.

Синтетические латексы – это дисперсии, которые получают методом эмульсионной полимеризации. Синтетические латексы являются основным и самым многочисленным классом. Их классифицируют по химическому составу полимера или исходных мономеров. В соответствии с этим признаком синтетические латексы подразделяют на: бутадиен-стирольные, карбоксил-содержащие; бутадиен-нитрильные; акрилатные; винилацетатные; полученные на основе винил- и винилиденхлоридов и на основе фторированных мономеров.

Искусственные латексы представляют собой дисперсии на основе синтетический каучуков. Их получают диспергированием в воде предварительно синтезированных полимеров в присутствии поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) с последующей отгонкой из эмульсии растворителя и концентрированием полученной дисперсии. Размер частиц в искусственных латексах больше, чем в синтетических.

Лабораторная работа № 1

Получение ЦКМ с полимерным покрытием и изучение его свойств

Задание: получить ЦКМ с полимерным покрытием на основе поливинилового спирта (ПВС) и изучить свойства полученного материала.

1.2. Получение ЦКМ с полимерным покрытием

1.2.1. Приготовление покровной суспензии

Задание. Приготовить суспензию для полимерного покрытия (в соответствии с заданием).

Пример расчета для приготовления 150 мл суспензии, содержащей:

- раствор ПВС концентрацией 8 %;
- сшивающий агент – диметилолмочевина (ДММ), 20 % от массы ПВС;
- катализатор процесса сшивки – азотнокислый цинк, 20 % от массы ДММ.

Расчет массы а.с.в. ПВС:

8 г – 100 мл

X г – 150 мл

$$X = 8 \cdot 150 : 100 = 12 \text{ г (а.с.в. ПВС).}$$

Расчет массы а.с.в. ДММ:

12 г – 100 %

X г – 20 %

$$X = 12 \cdot 20 : 100 = 2,4 \text{ г (а.с.в. ДММ).}$$

Расчет массы а.с.в. азотнокислого цинка (катализатора):

2,4 г – 100 %

X г – 20 %

$$X = 20 \cdot 2,4 : 100 = 0,48 \text{ г (а.с.в. катализатора).}$$

Приготовление раствора ПВС

Аппаратура:

- термостойкая колба (стакан);
- водяная баня.

В дистиллированную воду комнатной температуры медленно высыпают при постоянном перемешивании рассчитанную навеску ПВС и все тщательно перемешивают до получения однородной суспензии. Затем, продолжая перемешивать, нагревают суспензию до 90 °С на водяной бане и ведут процесс растворения до получения прозрачного раствора. Затем полученный раствор ПВС охлаждают до комнатной температуры.

Деаэрация

Удаление из раствора пузырьков воздуха производится (только для растворов пленкообразующих веществ) при помощи подогрева его на водяной бане до температуры кипения наиболее низко кипящего растворителя, входящего в состав раствора.

Затем подогретый раствор вынимают из водяной бани и выдерживают его в течение 30 минут при комнатной температуре до окончательного удаления пузырьков воздуха.

Приготовление суспензии сшивающего агента

В дистиллированную воду комнатной температуры медленно высыпают при постоянном перемешивании рассчитанные навески азотнокислого цинка, диметилолмочевины. Все тщательно перемешивают до получения однородной суспензии и затем вводят в охлажденный раствор ПВС.

Очистка пленкообразующей суспензии

Приготовленный пленкообразующий состав должен быть тщательно очищен от механических загрязнений и комочков, нерастворившихся веществ.

Фильтрация производится при помощи матерчатого фильтра, помещенного в коническую воронку, вставленную в термостойкую колбу.

1.2.2. Анализ реологических свойств покровной суспензии

Реологические свойства – вязкость и характер – течения являются очень важными показателями для полимерного раствора. Эти показатели в основном зависят от концентрации полимера в растворе и степени его полимеризации. Известно, что повышение концентрации раствора делает технологический процесс более рентабельным, так как снижает количество применяемых растворителей и уменьшает расходы на их рекуперацию и сушку покрытия.

Однако чрезмерное повышение концентрации неизбежно приводит к увеличению вязкости, что затрудняет дальнейшее проведение технологического процесса получения раствора и нанесения покрытия. В связи с этим вязкость пленкообразующего раствора должна находиться в определенных пределах, обеспечивающих беспрепятственную его переработку, и соответствовать наибольшей концентрации в нем пленкообразующего полимера.

Определение вязкости

Аппаратура:

- воронка ВЗ-4;
- секундомер.

Для определения вязкости используют вискозиметр ВЗ-4 (рис. 1) воронку емкостью 100 см^3 , в верхней части которой имеется желоб для слива избытка испытуемого вещества. В воронку заливают приготовленную суспензию, предварительно закрыв стержнем отверстие сопла воронки. Уровень суспензии должен соответствовать горизонтальной плоскости верха стенок воронки. Это достигается разравниванием и удалением избытка суспензии в желоб при помощи стеклянной палочки. Затем вынимают стержень и одновременно

включают секундомер, измеряют с помощью секундомера время вытекания жидкости из воронки. Вязкость выражают в секундах средним арифметическим числом из трех определений.



Рис. 1. Вискозиметр ВЗ-4

1.2.3. Нанесение покровной суспензии на бумагу-основу

Аппаратура:

- металлический шабер или ракель (устройство для нанесения и разравнивания покрытия);
- специальная форма / стол.

Понадобится 4 листа бумаги-основы размером 280x350 мм: на два из них будет наноситься покрытие, а два других листа потребуются для сравнительного анализа бумаги основы и полученного образца.

Лист закладывают в форму, сверху наливают раствор или дисперсию полимера из расчета 15 – 30 г/м² и разравнивают шабером равномерно по всей площади листа.

1.2.4. Сушка бумаги с полимерным покрытием

Полученные образцы бумаги высушивают на воздухе (в вытяжном шкафу) в течение 30 минут. Чтобы предупредить коробление и скручивание бумаги, необходимо образцы закрепить по краям кнопками или грузиками.

После сушки образцы бумаги с полимерным покрытием, а также бумагу-основу помещают в комнату кондиционирования для последующих испытаний в стандартных условиях.

1.3. Изучение свойств ЦКМ с полимерным покрытием

1.3.1. Определение машинного и поперечного направления

В бумаге различают два основных направления:

- машинное (MD) – параллельное движению бумаги на бумагоделательной машине;
- поперечное (CD) – перпендикулярное к продольному (машинному).

Существует несколько методов определения машинного и поперечного направлений бумаги. Широкое распространение получил следующий метод.

Из листа бумаги при помощи специального ножа нарезают по двум взаимно-перпендикулярным направлениям две полоски шириной 15 мм и длиной около 200 мм. Складывают их вместе и зажимают с одного конца пальцами. При перекидывании зажатых в руке за один конец полосок бумаги направо и налево свободные концы их будут либо лежать один на другом, либо расходиться, как показано на рисунке 2. Машинному направлению будет соответствовать в первом случае – нижняя, а во втором случае – верхняя полоска бумаги.

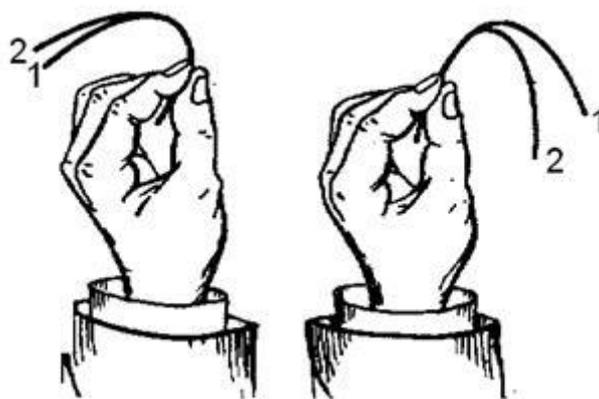


Рис. 2. Определение направления бумаги:
1– машинное направление; 2 – поперечное направление

1.3.2. Определение воздухопроницаемости

Аппаратура:

- прибор для измерения воздухопроницаемости по Бендтсену (рис. 3).

Воздухопроницаемость по Бендтсену определяют как величину потока воздуха, прошедшего через образец площадью 10 см^2 , зажатый между двумя круглыми прокладками измерительного узла при постоянном избыточном давлении воздуха в измерительном узле.

Проведение испытания: образец помещается на измерительную площадку, после нажатия на клавишу «Старт» измерительный узел прижимает образец, устанавливается постоянное давление воздуха (1,47 кПа). Длительность приложения давления может быть установлена от 1 до 40 с. Измерение обычно занимает 10 с. После завершения измерения измерительный узел поднимается в исходное положение, образец извлекается. Измеренное значение отображается на дисплее в мл/мин. Результаты измерения воздухопроницаемости могут быть также выражены в секундах (воздухопроницаемость по Герлею).



Рис. 3. Прибор для измерения воздухопроницаемости по Бендтсену

1.3.3. Определение линейной деформации

Аппаратура:

- микроскоп с точностью 0,01 мм;
- ванночка для воды;
- фильтровальная бумага.

При помощи шаблона вырезают по одному образцу размером 100x60 мм бумаги-основы и полученного ЦКМ с полимерным покрытием. Затем на каждый образец шариковой ручкой или карандашом наносят прямоугольник размером 40x30 мм (рис. 4). Исходные точки для измерения отмечают на сторонах прямоугольника штрихами на произвольном расстоянии друг от друга. Так как изучение линейных размеров производят во взаимно перпендикулярных направлениях (продольном и поперечном), одно из направлений обозначают стрелкой.

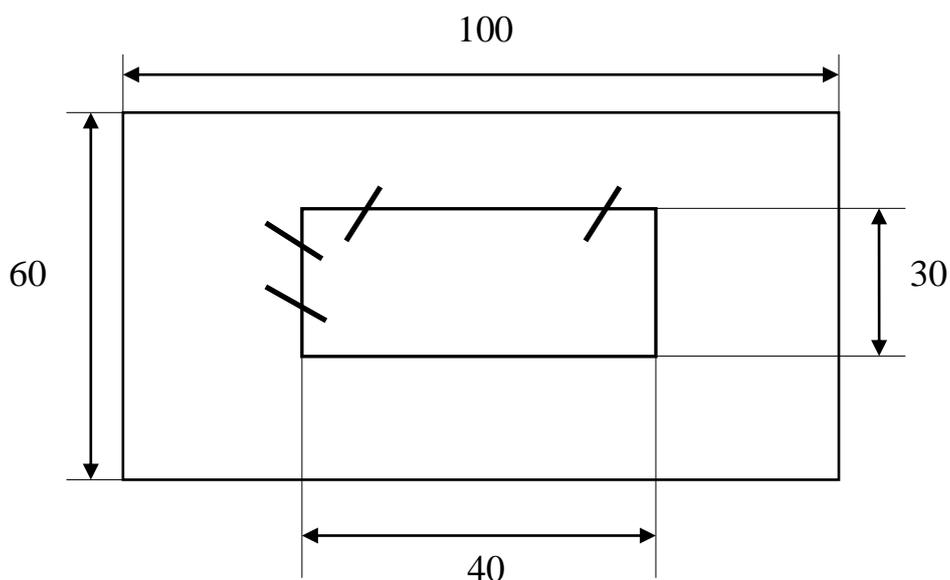


Рис. 4. Вид образца для определения усадки

Образец неподвижно закрепляют на предметном стекле микроскопа и устанавливают в таком положении, чтобы штрих, нанесенный на образец, совпал с перекрестьем в окуляре. Затем, передвигая микрометрическим винтом объектив с окуляром вдоль предметного стекла до совпадения следующего штриха образца с перекрестьем окуляра, нужно точно определить расстояние между штрихами на образцах (l_1) в продольном и поперечном направлениях. После этого каждый образец помещают в ванночку с водой и выдерживают в ней в течение 30 минут.

Набухший образец вынимают из ванночки, снимают влагу фильтровальной бумагой и снова измеряют расстояние между штрихами на образце в продольном и поперечном направлениях, как это уже было описано выше. Расстояние обозначают l_2 .

Затем образец помещают в сушильный шкаф и сушат его в течение 30 минут при $80\text{ }^\circ\text{C}$, достают из шкафа и измеряют расстояние между штрихами, записывая его как l_3 .

Изменение геометрических размеров образцов выражают в процентах и рассчитывают по формулам:

а) расширение бумаги: $[(l_2 - l_1) : l_1] \cdot 100\%$;

б) усадку бумаги: $[(l_3 - l_1) : l_1] \cdot 100 \%$.

За результат принимают среднее арифметическое число из трех определений.

Результаты проведенных испытаний сводят в таблице 1.

Таблица 1. Свойства бумаги-основы и ЦКМ с полимерным покрытием

Свойства	Бумага-основа	ЦКМ с полимерным покрытием
Масса, г/м ²		
Толщина, мкм		
Воздухопроницаемость, мл/мин		
Расширение бумаги, % в машинном направлении в поперечном направлении		
Усадка, % в машинном направлении в поперечном направлении		

Отчет студента по данной лабораторной работе должен содержать:

- 1) название работы, четко сформулированные цели работы, краткое описание хода работы;
- 2) результаты испытаний образцов бумаги-основы и полученных ЦКМ с полимерным покрытием;
- 3) выводы.

2. ЦКМ С МЕЛОВАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ПЕЧАТИ

К мелованным видам продукции относят бумагу или картон с покровным слоем с одной или с двух сторон, состоящим в основном из пигментов и связующих веществ [11, 12].

Покрытие придает бумаге или картону гладкость, белизну, требуемый лоск, делает поверхность более сомкнутой, хорошо впитывающей печатные краски. Покрытие придает продукции устойчивость к истиранию и изгибу, а также определенную стойкость в отношении воды и жира.

Мелованная бумага применяется для печати книг, иллюстрированных журналов, художественных репродукций, рекламных вкладышей. Мелованный картон – для изготовления рекламных баннеров, постеров, репродукций, почтовых карточек, вкладышей в книги, журналы, а также для изготовления художественно выполненной упаковки для промышленных и продовольственных товаров.

Мелованные ЦКМ классифицируются:

- по содержанию волокнистых полуфабрикатов;
- по отделке поверхности;
- по количеству сторон и слоев мелования;
- по массе мелованного покрытия;
- по формату;
- по назначению готовой продукции.

2.1. Физико-химические основы технологии мелования

Суть процесса мелования заключается в том, что на бумагу или картон наносят мелованную суспензию, состоящую из минеральных пигментов, полимеров и технологических добавок. В основе мелования лежит процесс осуществления взаимодействия в гетерогенной системе твердой фазы (целлюлозного материала) с жидкой фазой (мелованная суспензия). Исходя из

концепции проф. Э.Л. Акима, получение композиционно устойчивого ЦКМ возможно благодаря направленному изменению физического (релаксационного) состояния полимеров. Лишь перевод аморфных областей целлюлозы в высокоэластическое состояние и неизменность ее кристаллических областей позволяет обеспечить межмолекулярное взаимодействие между целлюлозой и полимерными компонентами покрытия [2, 13].

В условиях нанесения меловального покрытия происходит изменение физического (релаксационного) состояния всех полимерных компонентов, участвующих в процессе. В поверхностных слоях бумаги или картона под действием дисперсионной среды меловальной суспензии (воды) происходит расстекловывание целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина. При этом начинаются колебательные движения не только атомов, но звеньев и сегментов. Повышается сегментальная подвижность, увеличивается свободный объем в полимере, появляются свободные функциональные группы, не вовлеченные в водородные и физические связи.

Повышение сегментальной подвижности приводит к восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозных волокон поверхностного слоя бумаги, что способствует затеканию полимера внутрь раскрывшихся капилляров с последующим отверждением полимера и реализацией механической адгезии. Появляющиеся на поверхности фибрилл не вовлеченные в физические и водородные связи гидроксильные группы полимерных компонентов бумаги взаимодействуют с гидроксильными группами наносимого полимера, реализуется специфическая адгезия. Увеличение свободного объема в бумагообразующих полимерах создает предпосылки для реализации сегментальной совместимости.

При сушке бумаги с нанесенным покрытием входящие в состав меловальной композиции полимеры переходят из вязкотекучего в высокоэластическое, а затем – в стеклообразное состояние. Одновременно

происходит застекловывание целлюлозы (а также гемицеллюлоз и лигнина) в поверхностных слоях бумаги и обеспечивается адгезия покрытия к основе.

Таким образом, при разработке технологического процесса мелования необходимо обеспечить на всех стадиях процесса реализацию условий образования в материале высокой композиционной устойчивости между меловальным покрытием и основой (бумагой / картоном).

2.1.1. Композиция меловальной суспензии

В композицию меловальной суспензии входят пигменты, составляющие наибольшую часть сухого покрытия (70 – 90 % от веса сухих веществ), полимеры-связующие и технологические добавки (диспергаторы, сшивающие агенты, пластификаторы, пеногасители, антивспениватели и др.).

Пигменты – это мелкодисперсные и, как правило, не растворимые в воде неорганические вещества. Они вводятся в покрытие для придания бумаге или картону оптических и печатных свойств, таких как белизна, непрозрачность, гладкость поверхности, впитываемость печатной краски [14, 15].

Наиболее часто применяются белые пигменты: каолин, карбонат кальция, тальк, бланфикс, диоксид титана, цинковые пигменты.

Выбор пигмента определяется требованием к качеству готовой продукции и видом наносящего устройства, которое предъявляет определенные требования к концентрации и реологическим свойствам меловальных суспензий. Однако пигмент одного вида не может обеспечить весь комплекс требуемых печатных и оптических свойств, поэтому в композиции используется смесь. Например, для повышения белизны к каолину добавляют карбонат кальция, для повышения непрозрачности – диоксид титана.

Связующие являются вторым основным компонентом меловальной суспензии и составляют 5 – 25 % массы покрытия. Назначение связующего – связать частицы пигмента друг с другом в сухом покровном слое и обеспечить прочное соединение с основой.

Вид связующего, количество его по отношению к пигментам и характер его распределения в покровном слое регулируют поглощение печатных красок. В меловальной суспензии связующее служит носителем пигментов, способствует удержанию их во взвешенном состоянии, определяет реологические свойства и регулирует водоудерживающую способность.

В качестве связующих наиболее часто используют модифицированный крахмал, водорастворимые эфиры целлюлозы, поливиниловый спирт, различные латексы. Высокие требования, предъявляемые к связующим веществам, не могут быть обеспечены при применении одного вида. Хорошие результаты получаются при совместном применении натуральных и синтетических связующих, причем доля последних составляет от 50 до 90 %.

В дополнение к указанным компонентам вводят ***технологические добавки***:

- *диспергаторы* – обеспечивают диспергирование и дефлокуляцию частиц пигментов;
- *сшивающие агенты* – придающие водостойкость покрытию;
- *пластификаторы* – добавляют к полимерам для придания эластичности и мягкости меловального покрытия;
- *антисептики* (содержащие связующие животного и растительного происхождения) – вводят в меловальные суспензии для предотвращения развития жизнедеятельности микроорганизмов, вызывающих загнивание этих связующих;
- *натуральные и синтетические воски, парафин* - вводят в состав меловальной суспензии для придания лоска;
- *антивспениватели* – предупреждают образование устойчивой пены;
- *пеногасители* – разрушают уже образовавшуюся пену.

Лабораторная работа № 2
Получение ЦКМ с меловальным покрытием для печати
и исследование его свойств

Задание: получить ЦКМ с меловальным покрытием и исследовать свойства полученного материала.

2.2. Получение ЦКМ с меловальным покрытием

2.2.1. Приготовление меловальной суспензии

Для приготовления меловальной суспензии нам понадобятся компоненты меловальной суспензии (в соответствии с заданием, табл. 2) и следующее оборудование:

- лабораторная мешалка;
- фарфоровая ступка;
- сито для очистки меловальной суспензии;
- весы технические;
- термошкаф;
- секундомер;
- вискозиметр (ВЗ-4);
- ареометр.

Пример расчета состава меловальной суспензии

Приготовить 40 %-ую суспензию для мелования бумаги, предназначенной для глубокой печати.

Расход пигментов – 130 г абсолютно сухого вещества (а.с.в.). Расчет ведем по композиционному составу, представленному в таблице 2. Полученные данные оформляем в виде таблицы 3.

Таблица 2. Рецептúra меловальных суспензий

	Глубокая печать			Офсетная печать			Флексография		
Компоненты меловальной суспензии	Весовые части								
	Пигменты:								
Каолин	80	75	70	20	-	45	-	20	-
ГСС природный карбонат кальция	20	-	-	80	70	50	100	75	60
Диоксид титана	-	25	-	-	-	5	-	5	-
Кальцинированный каолин	-	-	30	-	30	-	-	-	40
Полимеры-связующие:									
Латекс	12,5	10	8	10	10	8,7	10	12	8
Карбоксиметилцеллюлоза	5	8	5	5	3	6	7	5	8
Поливиниловый спирт	-	-	2	-	-	-	-	3	-
Технологические добавки:									
Диспергатор	0,4	0,3	0,5	0,3	0,5	0,4	0,8	0,4	0,5
Сшивающий агент	-	-	-	0,4	0,2	0,5	0,2	0,3	-
Пластификатор	-	0,5	-	1,5	-	-	-	0,3	-
Биоциды	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05
Пеногаситель	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3
Оптический отбеливатель	-	0,2	-	-	0,3	0,5	-	-	0,3

Таблица 3. Пример расчета составляющих меловальной суспензии

Компоненты	В соответствии с заданием		Влажность товарного продукта, %	Концентрация, %	Масса товарного продукта, г	Содержание воды в товарном продукте, г
	Весовые части	Масса а.с.в., г				
Пигменты						
Каолин	75	$130 \times 0,75 = 97,5$	2	-	$97,5 : 0,98 = 99,5$	2
TiO ₂	25	$130 \times 0,25 = 32,5$	1	-	$13 : 0,99 = 32,8$	0,3
Связующие						
КМЦ	8	$130 \times 0,08 = 10,4$	-	10	$10,4 : 0,10 = 104$	93,6
Латекс	10	$130 \times 0,1 = 13$	-	47	$13 : 0,47 = 27,7$	14,7
Технологические добавки						
Диспергатор	0,3	$130 \times 0,003 = 0,4$	-	35	$0,4 : 0,35 = 1,1$	0,7
Всего:	118,3	153,8	-	-	265,1	111,3

Расчет массы а.с.в. пигмента каолина:

$$\begin{array}{l} 75 \text{ г} - 100 \text{ г} \\ \mathbf{X} \text{ г} - 130 \text{ г} \end{array} \quad \Rightarrow X = 130 \cdot 75 : 100 = 97,5 \text{ г.}$$

Расчет массы товарного продукта с учетом влажности:

$$\begin{array}{l} 97,5 \text{ г} - 98 \% \\ \mathbf{X} \text{ г} - 100 \% \end{array} \quad \Rightarrow X = 97,5 \cdot 100 : 98 = 99,5 \text{ г.}$$

Расчет количества воды в товарном продукте:

$$99,5 - 97,5 = 2 \text{ г}$$

Расчет необходимого количества воды для приготовления меловальной суспензии 40 %-ой концентрации:

$$\begin{array}{l} 153,8 \text{ г} - 40 \% \\ \mathbf{X} \text{ г} - 60 \% \end{array} \quad \Rightarrow X = 153,8 \cdot 60 : 40 = 230,7 \text{ г.}$$

$$230,7 - 111,3 = 119,4 \text{ г}$$

Приготовление суспензии пигментов

Рассчитанное количество воды заливают в фарфоровый стакан и ставят под мешалку. При постоянном перемешивании вводят диспергатор и через несколько секунд небольшими порциями начинают засыпать пигменты. Процесс диспергирования продолжают в общей сложности 30 – 40 минут до получения суспензии однородной консистенции.

Приготовление растворов связующих веществ

Раствор карбоксиметилцеллюлозы

Рассчитанное количество карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) помещают в стакан, заливают водой, нагретой до 60 – 70 °С, в количестве, соответствующем 10 %-ой концентрации КМЦ, и оставляют набухать в течение суток. Затем водную суспензию КМЦ нагревают до 70 – 80 °С и при непрерывном перемешивании проводят процесс растворения.

Раствор поливинилового спирта

К рассчитанной навеске поливинилового спирта (ПВС) добавляют

холодную воду в количестве, соответствующем получению 3 – 5 %-ой концентрации ПВС, и тщательно перемешивают до получения однородной смеси. Затем, продолжая перемешивать, нагревают смесь до 70 – 85 °С и ведут процесс растворения до получения прозрачного раствора.

Приготовление меловальной суспензии

В продиспергированную пигментную суспензию при перемешивании добавляют охлажденный до 20 – 25 °С раствор связующего (95 % от рассчитанного количества) и продолжают перемешивание 5 – 10 минут. Далее добавляют латекс (перед добавлением его стабилизируют раствором связующего в количестве 5 %) и продолжают перемешивание еще 10 минут. Рассчитанное количество пеногасителя, сшивающего агента и других технологических добавок последовательно вводят в меловальную суспензию, продолжая перемешивать ее до получения однородной консистенции.

Готовую суспензию по необходимости фильтруют через сито для удаления комочков.

2.2.2. Анализ меловальной суспензии

В приготовленной суспензии определяют вязкость, концентрацию, плотность. Анализу подвергают меловальную суспензию, охлажденную до 20 – 25 °С.

Измерение реологических свойств меловальной суспензии производят на вискозиметре Брукфильда (рис. 5) с непрерывным считыванием и отображением на дисплее данных.



Рис. 5. Вискозиметр Брукфильда

Измерение вязкости осуществляется посредством пересчета крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя прибора с постоянной скоростью при погружении его в исследуемую среду. Вязкость выражается в $\text{мПа} \cdot \text{с}$

Определение концентрации

В предварительно взвешенный бюкс наливают суспензию на $\frac{1}{3}$ его объема и взвешивают. Бюкс с суспензией сушат в термошкафу до постоянного веса. Результаты испытаний выражают в процентах средним арифметическим числом из трех измерений. Концентрацию суспензии рассчитывают по формуле:

$$[(m_3 - m_1) : (m_2 - m_1)] \cdot 100 \%,$$

где m_1 – масса бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с суспензией, г;

m_3 – масса бюкса с абсолютно сухим остатком, г.

Определение плотности

Определение плотности при точных лабораторных анализах производят пикнометром, при менее точных – ареометром. Суспензию наливают в цилиндр объемом 250 см³. Доведя температуру исследуемой суспензии до требуемой (обозначенной на ареометре), ареометр осторожно погружают в суспензию, держа его за верхний конец трубки. Ареометр должен свободно плавать в цилиндре, не касаясь его стенок.

Деление, до которого погружается ареометр в суспензию, указывает на ее плотность и выражается в г/см³.

2.2.3. Нанесение меловальной суспензии на бумагу-основу

Оборудование:

- специальный столик и шабер (при ручном нанесении) (рис. 6);
- установка для нанесения меловального покрытия (рис. 7).

При ручном нанесении бумагу-основу кладут на специальный столик, фиксируют, в начало листа выливают меловальную суспензию и затем равномерно распределяют суспензию по всей поверхности с помощью ракеля. Далее полученный образец отправляют на сушку.



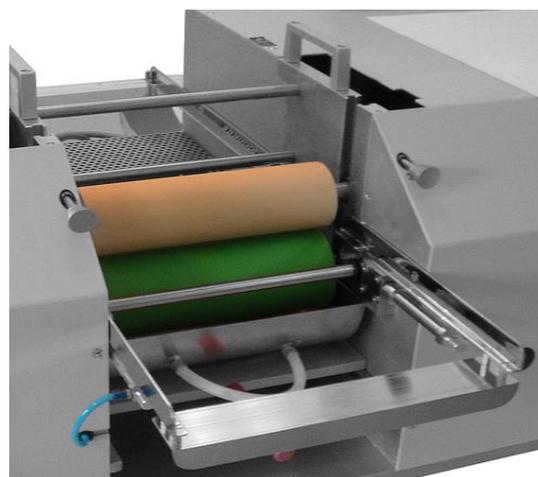
Рис. 6. Ручное мелование

Нанесение с помощью лабораторной меловальной установки

Лабораторная меловальная установка фирмы «Sumet-Messtechnik» S-CU (рис. 7), обладает возможностью легкой замены узлов и возможностью выбора способов нанесения: клеильный пресс, пленочный пресс, шаберное лезвие, дозирующий стержень. Управление воздушной системой нагрева и инфракрасной сушки, а также скоростью осуществляется через сенсорный дисплей.



а



б

Рис. 7. Лабораторная меловальная установка фирмы «Sumet-Messtechnik» S-CU: а – общий вид; б – отсек для подачи листов с узлом нанесения

Устанавливаем необходимый модуль для нанесения покрытия. Ванну ролла-аппликатора наполняем приготовленной меловальной суспензией. В установку подается воздух давлением 8 Бар, после чего поворотом ключа подается электропитание. Устанавливаем лист бумаги в узел подачи листов (рис. 7, б). С помощью пневматического регулятора устанавливаем давление прижима шабера, либо контактное давление до 1150 Н (в зависимости от установленного модуля нанесения покрытия). Скорость нанесения покрытия регулируется с помощью ручки настройки – от 0 до 5 м/мин.

Проходя через узел нанесения покрытия, лист покрывается меловальной суспензией, после чего поступает на предварительную сушку в инфракрасных лучах с регулируемой мощностью до 1500 Вт. Окончательная сушка производится горячим воздухом температурой до 150 °С.

После завершения работы необходимо сбросить давление на валы и отключить подачу воздуха под давлением в установку, после чего выключить подачу электроэнергии. Дождаться пока система сушки остынет, и только после этого снять модуль нанесения покрытия для его чистки. Вылить оставшуюся меловальную суспензию в специальную емкость сбора отходов, хорошо промыть ванну ролла-аппликатора и узел нанесения, вымыть рабочие поверхности установки.

2.3. Изучение свойств ЦКМ для печати с меловальным покрытием

К ЦКМ для печати предъявляются требования, соответствующие, с одной стороны, особенностям данного вида печатной продукции, с другой стороны – условиям полиграфической переработки. Свойства ЦКМ для печати можно разделить на три группы.

Структурно-механические: масса материала, толщина, удельное сопротивление разрыву, сопротивление раздиранию, жесткость при статическом изгибе, воздухопроницаемость, массовая доля золы, влажность и т. д.

Оптические: белизна, непрозрачность, цвет, оттенок, глянец (лоск).

Печатные: шероховатость, прочность поверхности, воздухопроницаемость, взаимодействие с типографскими красками.

Качественные свойства и количественные показатели для каждого вида мелованной продукции устанавливаются ГОСТ, ТУ, международными стандартами TAPPI (Техническая ассоциация целлюлозно-бумажной промышленности США) и ISO (Международная организация стандартов).

В работе анализу подвергают мелованную бумагу, полученную в лаборатории, а также бумагу-основу, использованную для получения материалов.

2.3.1. Определение белизны, непрозрачности, цветовых оттенков

Белизна – это оптическое свойство поверхности, характеризующее полноту отражения падающего на нее белого света. Если поверхность интенсивно и в равной степени отражает свет зон видимого спектра, она будет казаться белой. При избирательном отражении поверхность будет выглядеть окрашенной в тот или иной цвет, в зависимости от того, какая часть светового потока будет отражаться сильнее. В большинстве случаев бумага не является чисто белой, а имеет какой-либо цветовой оттенок (желтизну, синеву, розоватость).

Действие спектрофотометров, применяемых для определения белизны, основано на сравнении яркости поверхности бумаги и эталона. Спектрофотометры предназначены для определения белизны ISO, белизны CIE, цветовых координат:

- Белизна ISO (brightness) характеризуется коэффициентом отражения при длине волны 457 нм (синий спектр).
- Белизна CIE (whitiness) характеризуется отражением полного спектра видимого излучения.

В зависимости от назначения белизна ISO мелованной бумаги колеблется в диапазоне 70 – 96 %.

Непрозрачность (светопроницаемость) зависит от светорассеяния. Мелованная бумага или картон массой 50 – 115 г/м² имеет непрозрачность 88 – 93 %, массы больше 200 г/м² практически непрозрачны – 98,5 – 99,9 %.

Для определения белизны ISO, белизны CIE, цветовых координат и непрозрачности образцов используем спектрофотометр FRANK-PTI (рис. 8).

Прибор оснащен программным обеспечением WinPAPER, разработанным специально для целлюлозно-бумажной промышленности для быстрых и воспроизводимых измерений с высокой разрешающей способностью.

- Диапазон длин волн: от 360 до 740 нм.

- Разрешение длин волн: 10 нм.
- Диапазон измерения: 0 – 200 %, разрешение 0,01 %.
- 2 фильтра (400 нм и 420 нм) для отсечки UV.
- Электропитание 220 В, 50 Гц.

В качестве источника света используется импульсная ксеноновая лампа.

Площадь измерения – 30 мм², площадь поверхности освещения – 34 мм².



Рис. 8. Спектрофотометр FRANK-PTI

Измерительный узел прибора расположен в верхней части корпуса прибора. Образец прижимается к диафрагме при помощи подпружиненного упора.

2.3.2. Определение глянца (лоска)

Поверхность бумаги или картона является важным оптическим свойством и зависит от характера отражения света. Поверхности называются глянцевыми, если они отражают весь падающий световой поток под углом, равным углу падения. В том случае, когда падающий световой поток рассеивается во все стороны под разными углами, поверхности называют матовыми. В зависимости от назначения лоск мелованной бумаги колеблется от 40 до 80 %.

Глянец (лоск) определяем на приборе ZEHNTNER ZGH 1024 (рис. 9), принцип работы которого основан на измерении рассеянного света низкой интенсивности и отраженного света от поверхности с высоким блеском.



Рис. 9. Прибор для определения лоска ZEHNTNER ZGH 1024

Измерительный элемент прибора представляет собой пластмассовый корпус, в котором под углом 45° относительно вертикали установлены два тубуса А и Б для осветительного устройства 2 (лампа типа СЦ-75) и селенового фотоэлемента 3 (рис. 10). Лучи от осветительного устройства 2, направленные линзой 1, параллельным пучком под углом 45° падают на контролируемый образец. Отраженные лучи через систему линз попадают на фотоэлемент 3. Импульс от фотоэлемента через блок питания 6 подается на измеритель 4. Блок питания включает в себя встроенную литий-ионную батарею, понижающий трансформатор с ферромагнитной стабилизацией напряжения 5 (для работы от внешней электросети), тумблер включения-выключения и переменное сопротивление, предназначенное для настройки прибора.

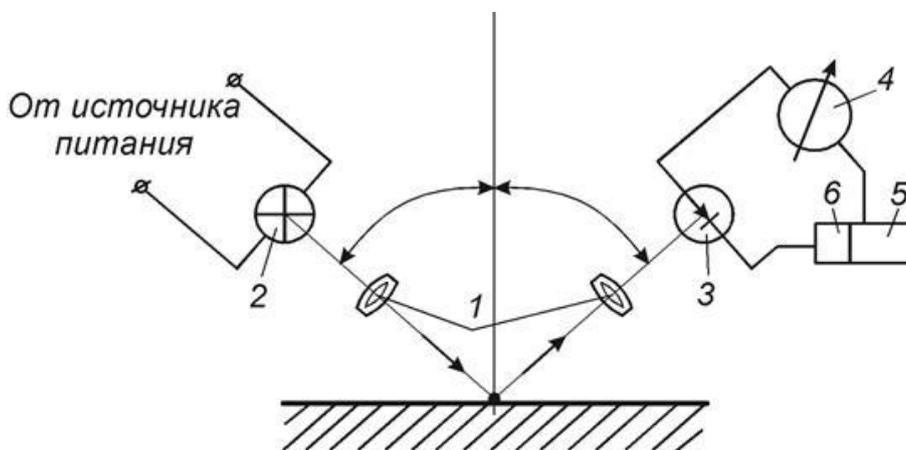


Рис. 10. Схема прибора для определения лоска

Для проведения испытания настраиваем прибор по эталону (поверочная пластина) и затем переносим блескомер на мелованную поверхность образца. Величину лоска выражают в процентах в соответствии с показаниями шкалы прибора.

2.3.3. Определение шероховатости по Паркеру

Шероховатость (степень гладкости) мелованного материала зависит от микрогеометрии поверхности покрытия. Чем выше показатель гладкости, тем легче бумага или картон проходит в печатной машине, обеспечивается плотный контакт полотна с печатной формой и увеличивается возможность четкого сведения мелких элементов.

Метод Паркера (рис. 11) наиболее точно характеризует поверхностные свойства мелованной бумаги или картона для предсказания поведения их при печати. Принцип действия прибора основан на измерении скорости протекания воздуха между поверхностью бумаги и мягкой эталонной пластиной по стандарту ГОСТ 30115-95. Результаты измерения отображаются в микронах.



Рис. 11. Модуль для измерения шероховатости по Паркеру (Parker Print Surf)

2.3.4. Определение раковистости

О состоянии поверхности мелованного слоя судят по раковистости. Это мелкие углубления, обычно круглого сечения, появление которых объясняется вспениванием меловальной суспензии. Наличие раковин приводит к искажению печатного рисунка. Раковистость выражают числом раковин размером больше 30 мкм, имеющих на площади 10 мм².

Аппаратура и реактивы:

- микроскоп;
- окулярная линейка;
- типографская краска.

Проведение испытаний: испытанию подвергают 3 образца. Небольшое количество краски наносят стеклянной палочкой на поверхность испытуемого образца и растушевывают тампоном из ваты, обтянутой марлей. Приготовленные таким образом образцы помещают под микроскоп.

Подсчет раковин производят на площади круга, диаметр которого равен длине шкалы окуляр-микрометра. Для подсчета числа раковин окуляр со шкалой медленно поворачивают на 360°. Полученное при подсчете раковин количество пересчитывают на площадь 10 мм² умножением на соответствующий коэффициент К, который определяется в зависимости от используемого окуляр-микрометра и в нашем случае равен 1,28.

Подсчет результатов испытаний: результаты испытаний выражают количеством раковин, находящихся на площади 10 мм². Для этого среднее арифметическое трех подсчетов раковин умножают на коэффициент К.

2.3.5. Оформление результатов испытаний

Результаты испытаний представить в виде таблицы 4.

Перед таблицей написать массу покрытия и его толщину (разница между полученным образцом мелованной бумаги и бумагой-основой).

Отчет студента по данной лабораторной работе должен содержать:

- 1) название работы, четко сформулированные цели работы, краткое описание хода работы;
- 2) результаты испытаний образцов бумаги-основы и полученных ЦКМ с меловальным покрытием;
- 3) выводы.

Таблица 4. Результаты испытаний

Свойства	Бумага-основа	Мелованная бумага	Изменение показателей
Масса бумаги площадью 1м ² , г/м ²	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Толщина, мкм	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Непрозрачность, %	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Белизна ISO, %	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Белизна СIE, %	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Координаты цветности: а b	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Глянец по TAPPI 75°, %	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Шероховатость по Паркеру, мкм	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$
Раковистость, количество	а	б	$\pm \frac{(a - б) \cdot 100 \%}{a}$

3. ДЕКОРАТИВНЫЕ БУМАЖНО-СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Декоративные бумажно-слоистые пластики (ДБСП) получают методом прессования специальных видов бумаги, пропитанных синтетическими термореактивными смолами [16, 17]. На рисунке 12 представлены различные виды декоративных бумажно-слоистых пластиков.

ДБСП обладают широким ассортиментом рисунков и расцветок, твердостью, износостойкостью, низкой сорбционной способностью, стойкостью к маслам, жирам [18].



Рис. 12. Различные виды декоративных бумажно-слоистых пластиков

Применяют пластики в качестве отделочного материала. В зависимости от качества лицевой поверхности различают следующие марки ДБСП:

А – для применения в условиях, требующих повышенной износостойкости (отделка горизонтальных поверхностей);

Б – для применения в менее жестких условиях (отделка вертикальных поверхностей);

В – для применения в качестве подделочного материала.

3.1. Физико-химические основы процесса получения декоративного бумажно-слоистого пластика

При получении декоративных бумажно-слоистых пластиков происходят следующие процессы:

- смачивание поверхности бумаги раствором смолы;
- пропитка бумаги раствором смолы;
- сушка пропитанной бумаги;
- горячее прессование.

Свойства получаемого ДБСП зависят от свойств бумаги, свойств раствора смолы и характера взаимодействия между этими компонентами.

Армирующим элементом в таком целлюлозном композиционном материале может быть один из трех компонентов [13]:

- бумага, когда наблюдается впитывание только в капиллярно-пористую структуру бумаги. В этом случае материал рассматривают как многослойный, в нем существуют четкие поверхности раздела между слоями;
- целлюлозные волокна, когда наблюдается впитывание в капиллярно-пористую структуру целлюлозного волокна. В этом случае вся волокнисто-пористая структура бумаги представляет собой армирующую матрицу, заполненную другим полимером;
- фибриллы, когда раствор смолы проникает внутрь клеточных стенок волокон, заполняя пустоты, образовавшиеся при делигнификации древесины.

Какой из трех путей будет реализован на практике – зависит от вида и структуры бумаги (величины и геометрии фибрилл и волокон, капиллярно-пористой структуры, состояния поверхности), методов получения ДБСП и параметров технологического режима.

На примере производства бумаги для внутренних слоев пластика можно рассмотреть, как ее капиллярно-пористая структура влияет на качество пластика. При слишком больших порах в бумаге в них будут формироваться

хрупкие монолитные образования смолы. Армирующим элементом будет являться бумага, и пластик будет иметь низкие физико-механические и эксплуатационные свойства.

При проникновении смолы внутрь клеточной стенки армирующим элементом в материале будут выступать фибриллы. Это может привести к резкому улучшению физико-механических показателей получаемого пластика. Для того чтобы армирующими элементами в слоистом пластике являлись фибриллы, необходимо вести глубокий размол волокнистых полуфабрикатов при получении бумаги. Однако увеличение градуса помола ведет к повышению плотности бумажного листа, уменьшению его пористости, замедляется процесс пропитки и уменьшается количество проникающего внутрь листа пропиточного раствора. При очень большой плотности листа практически вся смола находится на поверхности бумаги и при прессовании пластика остается в виде отдельных прослоек между слоями бумаги.

По традиционной технологии получения бумаги для внутренних слоев пластика размол ведут до 18 – 20 °ШР. В этом случае армирующим элементом являются целлюлозные волокна, и вся волокнисто-пористая структура бумаги представляет собой армирующую матрицу, заполненную другим полимером.

Среди других факторов, влияющих на процесс пропитки, можно упомянуть концентрацию пропиточного раствора, молекулярную массу смолы, наличие технологических добавок в пропиточном растворе смолы.

3.1.1. Технологический процесс получения декоративных бумажно-слоистых пластиков

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- производство впитывающей бумаги различного назначения;
- приготовление растворов термореактивных смол;
- пропитка впитывающей бумаги различного назначения;
- сушка пропитанной бумаги;

- прессование листов пропитанной бумаги.

Основным компонентом ДБСП (65 % от массы материала) является впитывающая бумага различного назначения. Являясь армирующим компонентом, бумага, в зависимости от функционального назначения, используется для образования защитного (покровного), декоративного, барьерного, внутреннего и компенсирующего слоев (рис. 13). Бумага в составе ДБСП выполняет две функции:

- армирующую, придающую пластику повышенные физико-механические свойства вследствие волокнистой структуры и компенсирующую хрупкость чистой смолы;
- носитель декоративных и защитных свойств пластика.

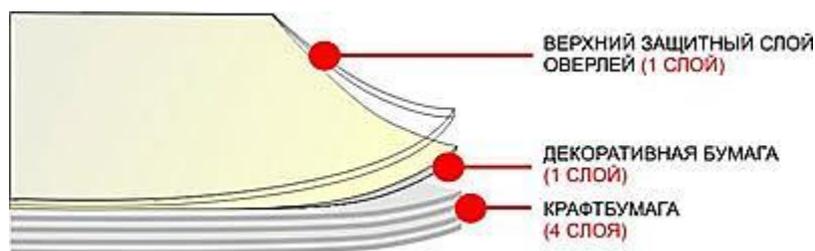


Рис. 13. Строение декоративных бумажно-слоистых пластиков

Бумагу для внутренних слоев (крафт-бумага) изготавливают из небеленой или полубеленой сульфатной целлюлозы. Ее пропитывают фенолформальдегидными смолами и применяют для внутренних слоев ДБСП. Бумага, пропитанная карбамидными смолами, используется для барьерного или компенсирующего слоя.

Декоративную бумагу выпускают из смеси сульфатной беленой хвойной и лиственной целлюлозы. Эта бумага предназначена для лицевого слоя ДБСП и после пропитки и прессования должна иметь максимальную непрозрачность для того, чтобы укрыть темные внутренние слои. Поэтому в композицию бумаги входит наполнитель. Используют также окрашенную декоративную бумагу и бумагу с печатным рисунком. Пропитывают декоративную бумагу

карбамидной смолой.

Бумага оверлей предназначена для образования покровного слоя, защищающего печатный рисунок и повышающего износостойкость пластика. Также бумага оверлей защищает металлические листы от загрязнения краской в процессе прессования пластика. Кроме того, используя окрашенный слой и оверлей с рисунком можно устранить некоторые дефекты окраски и печати декоративной бумаги.

Бумагу оверлей производят из сульфатной беленой облагороженной хвойной целлюлозы в сочетании с лиственной целлюлозой. Пропитывают бумагу оверлей карбамидной смолой.

3.1.2. Основные свойства бумаги для ДБСП

Масса 1 м^2 оказывает очень большое влияние на точность дозировки при пропитке и на возможность получения ДБСП стабильной массы.

Толщина – важный показатель, особенно важны допуски по толщине. При разнотолщинности поверхность пластика может получиться пятнистой с недопрессовками.

Равномерность просвета – неравномерность просвета свидетельствует о плохом качестве формования полотна бумаги. При этом получается готовый пластик с тусклыми пятнами или недопрессованный.

Прочность в сухом состоянии – требуемая величина этого показателя, зависит от силы натяжения, которая воздействует на бумагу при движении через пропиточную машину.

Прочность во влажном состоянии – требуемая величина влагопрочности, зависит от тех же факторов, обуславливающих безобрывное прохождение бумаги через пропиточную машину, что и прочность в сухом состоянии, но влажная бумага значительно ослаблена при набухании в ванне, где она находится в водном растворе смолы.

Капиллярная впитываемость по Клемму – метод, основанный на

способности воды и водных растворов подниматься по капиллярам бумаги, выражается в миллиметрах высоты подъема жидкости по полоске бумаги определенной ширины за определенное время.

Пенетрация по Вильямсу – продолжительность пропитки (метод определения промокаемости). Метод основан на измерении продолжительности времени, необходимого для прохождения жидкости через бумагу.

Впитывающие свойства имеют значение для процессов пропитки бумаги, поскольку они должны обеспечить необходимые значения привесов связующего при высоких скоростях пропиточной машины.

Лабораторная работа № 3

Получение декоративного бумажно-слоистого пластика и изучение его свойств

Задание: изучить свойства бумаги различного назначения, получить ДБСП и изучить свойства полученного материала.

3.2. Изучение физико-механических и структурных свойств бумаги различного назначения

Первая часть данной лабораторной работы посвящена изучению физико-механических свойств бумаги:

- для внутренних слоев пластика;
- декоративной;
- оверлей.

Подготовка образцов: испытания проводятся на 3 образцах каждого исследуемого вида бумаги.

Для определения толщины и массы бумаги используют образцы в форме квадрата размером 50 ± 2 мм.

Для определения капиллярной впитываемости используют по 2 образца

каждой бумаги в виде полосок длиной 180 мм и шириной 15 мм.

Для определения ползучести в сухом и влажном состоянии используют по 5 полосок каждой бумаги длиной 120 мм и шириной 10 мм. Для измерения ползучести во влажном состоянии образцы бумаги предварительно замачивают в дистиллированной воде до постоянного веса.

3.2.1. Определение толщины

Толщину определяем при помощи универсального толщиномера со сменной измерительной площадкой (рис. 14). Измерение проводим на образце в форме квадрата в трех разных точках. За результат принимаем среднее из трех измерений.



Рис. 14. Универсальный толщиномер со сменной измерительной площадкой

3.2.2. Определение прочности в сухом и во влажном состоянии

Аппаратура и приборы:

- горизонтальная разрывная машина FRANK PTI;
- дистиллированная вода.

Описание прибора: принцип работы горизонтальной разрывной машины FRANK PTI (рис. 15) основан на определении усилия, необходимого для разрушения образца, закрепленного между двумя зажимами. Разрушение

образца осуществляется посредством движения одного зажима, второй зажим остается неподвижным. Кроме усилия, во время разрушения образца определяется удлинение.



Рис. 15. Горизонтальная разрывная машин

Описание испытания: для определения прочности образцов во влажном состоянии при помощи основного меню выбирается стандартная программа, автоматически устанавливаются необходимые параметры испытаний. Вводится обозначение и номер образца (если требуется). Испытание начинается с проверки наличия воды в контейнере. После подтверждения наличия воды образец (в данном случае шириной 50 мм) помещают на зажимы. Оптический сенсор определяет наличие образца, фиксация образца происходит автоматически. Зажимы начинают движение навстречу, образец провисает в контейнер с водой и намокает. После истечения времени намокания правый зажим движется вправо до разрушения образца. Результаты испытаний появляются на дисплее, зажим возвращается в исходное положение. При проведении серии испытаний различные кривые отображаются различным цветом. Аналогично выполняется испытание без воды для определения прочности в сухом состоянии (выбирается другая программа испытаний).

Единицы измерения результатов: сопротивление разрыву (кН/м), разрывная длина (км), индекс разрушающего усилия (Нм/г), время испытания (с), удлинение (мм), относительное удлинение (%), разрушающее усилие (Нм/г), время испытания (с), удлинение (мм), относительное удлинение (%), разрушающее усилие (Н), поглощение энергии при

разрыве (ТЕА – Дж/м²), индекс поглощения энергии (мДж/г), жесткость при разрыве (кН/м), индекс жесткости при разрыве, модуль эластичности (Юнга).

3.2.3. Определение ползучести бумаги в сухом и во влажном состоянии

Ползучесть – это изменение деформации во времени при постоянно заданной нагрузке Р. Измерения проводим на релаксометре деформаций (рис. 16).



Рис. 16. Релаксометр деформаций

Проведение испытаний: включить прибор в сеть. Для измерения процесса ползучести во времени ленту самописца необходимо откалибровать по деформации в процентах.

Калибровка прибора: лимб микрометрического винта на релаксометре деформаций перемещают до того момента, когда стрелка самописца не начнет перемещаться вправо. Зафиксировать это «нулевое положение» на лимбе измерителя деформаций и на ленте самописца.

Задать при помощи микрометрического винта лимба два оборота, что соответствует перемещению в 1 мм. После тарировки вернуть положение

микрометрического винта в исходное положение.

Проведение измерений деформации в режиме ползучести:

база измерений – 100 % на 100 мм.

- установить на рычагах релаксометра груз (р) (для образцов крафт-бумаги $p = 200$ г, для образцов оверлей $p = 100$ г);
- заправить образец бумаги в зажимы релаксометра деформации при установленном штифте (штифт контролирует базу измерений);
- вынуть штифт;
- включить на самописце тумблер «лента», отвечающий за движение ленты;
- отметить на ленте начальное положение пера «О» – это точка, от которой производится отсчет деформации ползучести при перемещении пера самописца вправо;
- нагрузить образец при помощи включения тумблера «нагрузка» на пульте управления прибора (т.е. положить груз);
- выдержать образец под нагрузкой в течение 1 мин;
- разгрузить образец при помощи включения тумблера «разгрузка» на пульте управления прибора (т.е. снять груз);
- отключить ленту самописца;
- зафиксировать деформацию ползучести и остаточную деформацию на ленте самописца;
- вставить штифт в зажимы;
- вынуть образец.

Повторить измерения на трех образцах. За результат измерения ползучести принимают среднее значение трех измерений.

Измерение деформации ползучести производится сначала на сухих образцах, а затем на образцах во влажном состоянии.

Полученные результаты заносят в таблицу 5.

Расчет коэффициента влияния воды на ползучесть выполняют по формуле:

$$K = \varepsilon_{п.м.} : \varepsilon_{с.м.},$$

где $\varepsilon_{п.м.}$ – ползучесть образцов во влажном состоянии, %.

$\varepsilon_{с.м.}$ – ползучесть образцов в сухом состоянии, %.

3.2.4. Определение капиллярной впитываемости по Клемму

В ванну наливают дистиллированную воду с $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 17). Ослабляют винт и поднимают планку в верхнее положение, закрепляют ее в этом положении винтом. Испытуемые полоски бумаги шириной 15 мм закрепляют одним концом в зажимах планки вертикально таким образом, чтобы свободные концы их были на 5 мм ниже нулевых делений линейек. Далее ослабляют винт и опускают поперечную планку так, чтобы полоски бумаги погрузились в воду, а концы линейек соприкасались с поверхностью воды. По истечении 10 мин отсчитывают по линейкам высоту поднятия воды.

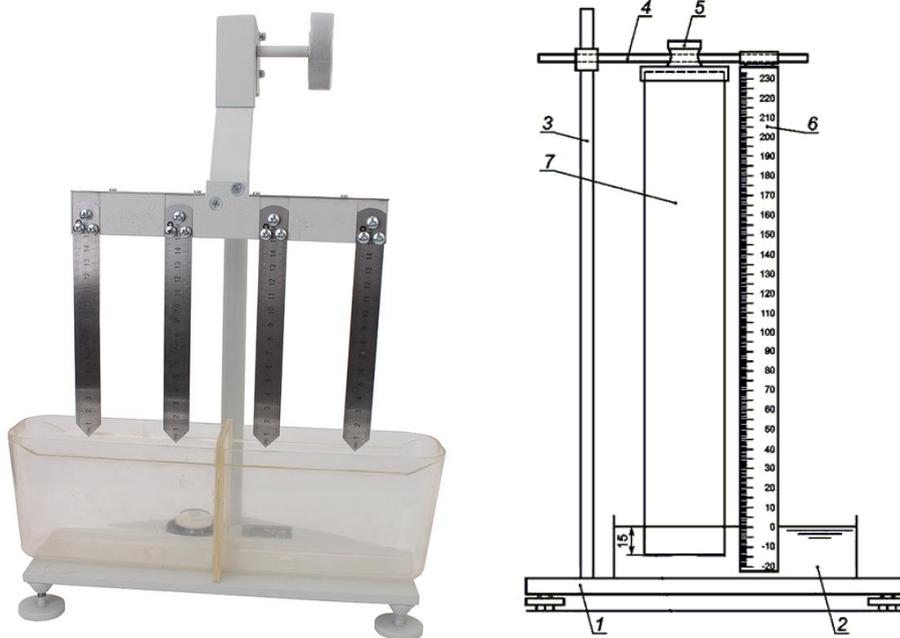


Рис. 17. Прибор для определения капиллярной впитываемости по Клемму: 1 – основание; 2 – тарелка; 3 – вертикальный держатель; 4 – горизонтальный держатель; 5 – зажим; 6 – измерительная линейка; 7 – испытуемая проба

Результаты всех измерений также заносят в таблицу 5.

Таблица 5. Результаты испытаний бумаги для ДБСП

№	Наименование показателей	Бумага для ДБСП		
		Для внутренних слоев	Декоративная	Оверлей
1	Масса 1 м ² , г			
2	Толщина, мм			
3	Ползучесть в продольном направлении в сухом состоянии $\epsilon_{п.с.}$, %			
4	Ползучесть в продольном направлении во влажном состоянии $\epsilon_{п.м.}$, %			
5	Остаточная деформация, % в сухом состоянии во влажном состоянии			
6	Коэффициент влияния воды на ползучесть $K = \epsilon_{п.м.} : \epsilon_{п.с.}$			
7	Капиллярная впитываемость по Клемму в продольном направлении за 10 мин, мм			

3.3. Получение ДБСП и изучение свойств образцов

Вторая часть данной работы посвящена получению ДБСП и изучению физико-механических и эксплуатационных свойств полученного пластика.

Получение пластика складывается из следующих стадий:

- подготовка образцов бумаги (из каждого вида бумаги вырезают 2 – 3 образца размером 200 x 100 мм);
- пропитка образцов бумаги карбамидной смолой;
- сушка пропитанных образцов в термошкафу при температуре 110 – 130 °С;
- подготовка образцов из пропитанной бумаги (из каждого вида пропитанной бумаги вырезают 5 – 10 образцов размером 60x60 мм и складывают из них 5 – 10 пакетов);

- нагревание пакетов в термошкафу при температуре 130 – 140 °С;
- прессование пакетов в пластик при помощи прессы при давлении 80 – 100 кгс/см².

3.3.1. Определение стойкости пластика к кипячению в воде

Аппаратура и приборы:

- весы лабораторные;
- шкаф сушильный лабораторный;
- стакан лабораторный фарфоровый;
- водяная баня;
- плитка электрическая нагревательная бытовая;
- микрометр с ценой деления 0,01 мм.

Подготовка к испытанию: образцы помещают в стакан с кипящей водой так, чтобы они не соприкасались между собой. Стакан с образцами нагревают на водяной бане в течение 30 минут. Затем образцы пластика вынимают и охлаждают в течение 10 минут в стакане с дистиллированной водой $T = 20 \pm 5$ °С. После охлаждения с поверхности образцов удаляют всю воду фильтровальной бумагой, а образцы взвешивают и измеряют их толщину в контрольных точках.

Изменение внешнего вида пластика определяют визуально.

Обработка результатов испытаний: увеличение массы образца после кипячения M_1 вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле:

$$M_1 = [(m_2 - m_1) : m_1] \cdot 100 \%,$$

где m_1 – масса образца до кипячения, г;

m_2 – масса образца после кипячения, г.

Увеличение толщины образца после кипячения вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле:

$$B = [(\beta_2 - \beta_1) : \beta_1] \cdot 100 \%,$$

где β_1 – толщина образца до кипячения, г;

β_2 – толщина образца после кипячения, г.

Увеличение массы и толщины пластика вычисляют как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех образцов. Результаты испытаний оформляют в виде таблицы 6.

3.3.2. Определение гидротермической стойкости лицевой поверхности

Аппаратура и приборы:

- колба коническая вместимостью 250 мл;
- приспособление для закрепления образцов;
- лупа текстильная в пятикратном увеличении;
- плитка электрическая нагревательная бытовая.

Проведение испытания: два готовых образца пластика, вырезанных в форме квадрата со стороной 50 ± 2 мм, помещают последовательно лицевой поверхностью вниз в приспособление, укрепленное на колбе с кипящей водой. Лицевую поверхность образца подвергают воздействию паров кипящей воды в течение 15 минут, после чего образец промокают фильтровальной бумагой. Затем образцы осматривают визуально при комнатной температуре, отмечая следующие возможные изменения на их лицевой поверхности: наличие трещин (определяется при помощи лупы, вздутий, расслоений торцевой поверхности, потери блеска).

Результаты испытаний заносят в таблицу 6.

3.3.3. Определение стойкости к загрязнению

Аппаратура и материалы:

- пипетки;
- часовые стекла;
- кислота лимонная 10 %-ная, бензин, ацетон, чай, кофе.

Проведение испытания: испытания проводят с каждым из загрязняющих веществ на двух образцах, в форме квадрата со стороной 100 ± 2 мм. На каждый

из образцов наносят пипеткой 0,1 – 0,5 мм вещества. На одном из них нанесенное вещество прикрывают часовым стеклом. После 24 ч выдержки каждый образец промывают водой с моющим веществом. Затем образцы осматривают.

Результаты испытаний заносят в таблицу 6.

Таблица 6. Результаты испытаний полученных ДБСП

№	Наименование показателей	Результаты		
		1 образец	2 образец	3 образец
1	Стойкость к кипячению в воде: увеличение массы, %,			
	увеличение толщины, %,			
	изменение внешнего вида	<i>(например, вздутия, расслоения и т.п.)</i>		
2	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа, не менее			
3	Гидротермическая стойкость лицевой поверхности	<i>(появились ли трещины, вздутия, расслоения)</i>		
4	Термическая стойкость лицевой поверхности при температуре испытаний 180 °С			
	при температуре испытаний 130 °С			
		Хорошим показателем считается отсутствие трещин и расслоений		
5	Стойкость к загрязнению веществами бытового и хозяйственного назначения	Не должно быть изменения цвета и внешнего вида лицевой поверхности		

Отчет студента по данной лабораторной работе должен содержать:

- 1) название работы, четко сформулированные цели работы, краткое описание хода работы;
- 2) результаты испытаний различных образцов бумаги;
- 3) результаты испытаний образцов ДБСП;
- 4) выводы.

4. ОБОИ ВЛАГОСТОЙКИЕ С ВОДОАКТИВИРУЕМЫМ КЛЕЕВЫМ СЛОЕМ (ГУММИРОВАННЫМ)

Основные понятия

Обои – это рулонный материал с декоративным покрытием, нанесенным особой краской, однотонный или с рисунком, предназначенный для внутренней отделки жилых и общественных зданий. Оклеивка обоями – самый распространенный способ отделки в жилых помещениях.

Обои классифицируют:

- по весу: легкие (110 г на 1 м²), среднего веса (от 110 г до 140 г на 1 м²), тяжелые (более 140 г на 1 м²);
- по структуре верхнего слоя: гладкие и рельефные;
- по материалу-основе: бумажные, виниловые, флизелиновые, текстильные, стеклотканевые;
- по светостойкости;
- по влагостойкости: не влагостойкие (сухая очистка), влагостойкие (легкая влажная уборка), моющиеся (влажная уборка с бытовой химией), высокоустойчивые (механическая влажная уборка с применением бытовой химии).

Лабораторная работа № 4

Получение обоев влагостойких с водоактивируемым клеевым слоем (гуммированным) и изучение свойств образцов

Задание: получить влагостойкие обои и изучить свойства полученного материала.

4.1. Изготовление образцов влагостойких обоев

Из рулона бумажных обоев вырезают пять образцов и из рулона обоев с полимерным покрытием вырезают три образца размером 9x16 см.

Взвешивают три образца, вырезанных из рулона бумажных обоев и затем на них наносят латексное покрытие.

Наносят латекс на образцы при помощи металлического ракеля или стеклянной палочкой.

Затем сушат образцы в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 10 – 15 минут и измеряют массу нанесенного покрытия.

4.2. Изучение свойств обоев с полимерным покрытием

4.2.1. Определение сопротивления продавливанию

Определение сопротивления продавливанию проводят на приборе, представленном на рисунке 18.



Рис. 18. Прибор для определения сопротивлению продавливанию

Принцип работы прибора основан на воздействии на зажатый по кольцу образец избыточным давлением, передаваемым через резиновую мембрану, до его полного разрушения. Избыточное давление создается путем нагнетания с постоянной скоростью поршнем давления глицерина и передается на образец через резиновую мембрану. Сопротивлением продавливанию испытуемого образца считается максимальное значение приложенного гидравлического давления.

4.2.2. Определение прочности лицевой стороны обоев к сухому и мокрому истиранию

Приборы и материалы:

- губка с абразивной поверхностью;
- пипетки;
- моющее средство 2 %-й раствор с рН 9,7 – 9,9;
- вода дистиллированная.

Испытанию подвергают 8 образцов:

- два образца бумажных обоев;
- три образца обоев с латексным влагостойким покрытием;
- три образца с промышленным полимерным покрытием.

До испытаний рекомендуется при возможности сфотографировать все образцы для последующего сравнения.

Проведение испытания:

- испытуемый образец помещают на ровную поверхность и начинают тереть абразивной губкой в течение 5 минут;
- для влажного истирания на образец пипеткой равномерно наносят 3 капли дистиллированной воды и аналогично проводят испытания;
- для истирания раствором моющего средства на испытуемый участок образца (1-й образец с заводским покрытием, 2-й – с полученным влагостойким покрытием) наносят три капли 2 %-го раствора мыла или моющего средства и испытания проводят в тех же условиях.

После истирания проводят визуальную оценку образцов с неиспытанным образцом (контрольным) или с фотографиями образцов до истирания. При влажном истирании оценку проводят после высушивания образцов в течение 1 – 2 минут в сушильном шкафу при температуре 100 – 110 °С.

При истирании с раствором моющего средства оценку образцов проводят после удаления пены (ватным тампоном или фильтровальной бумагой) и высушивания.

Результаты испытаний оформляют в виде таблицы 7.

Таблица 7. Результаты испытаний полученных образцов обоев

№	Наименование показателей	Виды обоев		
		Бумажные	С латексным покрытием	С промышленным полимерным покрытием
1	Масса 1 м ² , г			
2	Толщина покрытия, мм			
3	Сопротивление продавливанию, кПа			
4	Сухое истирание	<i>Краткое описание внешнего вида</i>		
5	Влажное истирание водой	<i>Краткое описание внешнего вида</i>		
6	Влажное истирание с моющим средством	<i>Краткое описание внешнего вида</i>		

Отчет студента по данной лабораторной работе должен содержать:

- 1) название работы, четко сформулированные цели работы, краткое описание хода работы;
- 2) результаты испытаний образцов обоев;
- 3) выводы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т II. Производство бумаги и картона. Ч 1. Технология производства и обработки бумаги и картона [Текст]. – СПб.: Политехника, 2005. – 423 с.
2. Аким, Э.Л. Обработка бумаги [Текст] / Э.Л. Аким. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 232 с.
3. Упаковка пищевых продуктов [Текст] / пер. с англ. под науч. ред. Л.Г. Махотиной. – СПб.: Профессия, 2008. – 416 с.
4. Кирван, М. Дж. Упаковка на основе бумаги и картона [Текст] / М. Дж. Кирван. – СПб.: Профессия, 2008. – 488 с.
5. Прогноз развития лесного сектора РФ до 2030 г. [Текст] / ФАО ООН. Рим, 2012. – 87 с.
6. Key Statistics, 2016 [Текст] / Confederation of European Paper Industries (CEPI). – Brussels, 2017. – 37 p.
7. Аким, Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности [Текст] / Э.Л. Аким. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 248 с.
8. Аким, Э.Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами [Текст] / Э.Л. Аким // Научные основы химической технологии углеводов. – М.: ЛКИ, 2008. – 523 с.
9. Трегубов, Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов [Текст] / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман, Е.К. Сидорова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1981. – 471 с.
10. Аверко-Антонович, И.Ю. Синтетические латексы. Химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применения [Текст] / И.Ю. Аверко-Антонович. – М.: Альфа-М, 2005. – 680 с.
11. Lehtinen, E. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper [Текст] / E. Lehtinen. – Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 2000. – 810 p.
12. Бондарев, А.И. Производство бумаги и картона с покрытием

[Текст] / А.И. Бондарев. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 192 с.

13. Махотина, Л.Г. Технология тароупаковочных видов бумаги и картона [Текст]: учебное пособие / Л.Г. Махотина, Э.Л. Аким. – СПб.: СПбГТУРП, 2004. – 112 с.

14. Корсунский, Л.Ф. Неорганические пигменты [Текст] / Л.Ф. Корсунский. – Л.: Химия, 1989. – 334 с.

15. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов [Текст] / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 657 с.

16. Плоткин, Л.Г., Шалун, Г.Б. Декоративные бумажно-слоистые пластики [Текст] / Л.Г. Плоткин, Г.Б. Шалун. – М.: Лесная промышленность, 1978, 2-е изд. – 325 с.

17. Плоткин, Л.Г. Технология и оборудование пропитки бумаги полимерами [Текст] / Л.Г. Плоткин. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 144 с.

18. Трухтенкова, Н.Е. Бумага для производства декоративных облицовочных материалов [Текст] / Н.Е. Трухтенкова. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 256 с.

Учебное издание

Людмила Герцевна Махотина
Антон Геннадьевич Кузнецов
Дарья Юрьевна Уварова

Технология целлюлозных композиционных материалов

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор В. А. Басова
Технический редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020 г., поз. 96

Подп. к печати 26.11.2020. Формат 60X84/16

Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Печ. л. 3,5. Уч.-изд. л. 3,5.

Тираж 30 экз. Изд. № 96. Цена «С». Заказ _____

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.