

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**

Л. Г. Махотина

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ
В ТЕХНОЛОГИИ МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ
БУМАГИ И КАРТОНА**

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2021

УДК 676.28(075)
ББК 35.77я7
М 384

Рецензент:

доктор химических наук, профессор кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета
им. С.М. Кирова
Рощин В.И.;

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бумаги и картона Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
Л. Л. Пармонова

Махотина Л.Г.

Технология целлюлозных композиционных материалов. Современные тенденции в технологии мелованных видов бумаги и картона учебное пособие / Л. Г. Махотина. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 76 с.
ISBN 978-5-91646-234-0

В учебном пособии описаны теоретические основы производства и современные тенденции в технологии целлюлозных композиционных материалов – мелованных видов бумаги и картона.

Пособие предназначено для бакалавров и магистров направлений подготовки «Химическая технология» и «Технология полиграфического и упаковочного производства» всех форм обучения и для самостоятельной работы.

УДК 676.28(075)
ББК 35.77я7

ISBN 978-5-91646-234-0

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021
© Махотина Л. Г., 2021

ВВЕДЕНИЕ

Мировая целлюлозно-бумажная промышленность, несмотря на локальные снижения как спроса, так и производства в отдельные годы, динамично развивается. В настоящее время в мире производится свыше 420 млн т бумаги и картона в год. Наиболее массовыми видами продукции являются тароупаковочные бумага и картон и бумага для печати. Причем если спрос на печатные виды бумаги падает, так как снижается спрос на газеты и журналы в связи с активным внедрением электронных средств информации, то спрос на высококачественные мелованные виды бумаги и картона для производства упаковки и рекламной продукции возрастает (табл. 1) [1, 2].

Таблица 1 – Производство и потребление бумаги и картона в странах СЕРІ (Конфедерации Европейской бумажной промышленности)

Бумага и картон, млн т	Производство			Потребление		
	2017	2019	изменения 2017/2019, %	2017	2019	изменения 2017/2019, %
Бумага для печати	33 343	29215	-12,3	25 616	22 377	- 14,5
Тароупаковочные виды бумаги и кар- тона	47 318	48 645	2,8	40 867	41 351	1,2

В Северной Америке производство бумаги для печати сократилось на 11,2 %, а потребление – на 10,7 %. Напротив, продолжался рост потребления тароупаковочных видов бумаги и картона и санитарно-гигиенических изделий. Российская ЦБП имеет четко выраженный экспортно-ориентированный характер. При этом в мировых потоках Российская ЦБП позиционируется как поставщик «северных армирующих хвойных волокон» и как поставщик картона и бумаги из первичных волокон. Важнейшими импортерами российской продукции являются Китай, Индия, Корея. По данным ЦБК-экспресс в 2016 г. в России было произведено 12,3 млн т бумаги и картона [3].

В соответствии со статистическими данными Всемирной организации UNECE/FAO [4, 5] производство мелованной бумаги и картона в настоящее время размещается в 39 странах мира. Максимальный выпуск мелованной продукции был достигнут в 2007 г. и составил 48,87 млн т. В период глобального кризиса 2008 – 2009 гг. объемы стали снижаться, причем основной спад производства на 15 % пришелся на 2009 год. До 2011 г. первое место по выпуску мелованной бумаги и картона занимали США. В 2011 г. Китай увеличил производство этого вида продукции за год на 13 % и обогнал США. За десять лет Китай почти вчетверо увеличил производство мелованной бумаги и картона, и в 2019 г. на КНР приходилось почти 18 % общемирового объема выпуска этой продукции [5]. В России увеличение роста потребления мелованных видов бумаги и картона началось с 1999 г. (табл.2) [6].

Таблица 2 – Динамика потребления мелованных видов бумаги и картона в РФ

	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2005
Потребление, тыс. т	97	29	31	60	56	135	190	316	400
Потребление, кг в год на человека	0,6	0,2	0,2	0,4,	0,4	0,8	1,3	2,2	2,8

Источник: по данным Госкомстата и Таможенного Комитета РФ.

До 1990 г. уровень потребления мелованных видов бумаги и картона в России был сравнительно невысоким и не превышал 0,6 кг на душу населения в год. В первой половине 90-х гг, после перехода России к рынку, и без того невысокое потребление мелованных видов бумаги и картона существенно сократилось. Стабилизация экономики в 1997 г. сопровождалась существенным ростом емкости данного рынка, а с 1998 г. на нем отмечается постоянный рост потребления. В 1999 г. емкость рынка возросла более чем в два раза и почти вдвое превысила дореформенный уровень (табл. 3).

Самое высокое потребление мелованной бумаги в Российской Федерации наблюдалось в 2012 г., составило 235 тыс. т и было обеспечено исключительно

за счет импорта. При этом производство мелованной бумаги в России постоянно снижалось из года в год. Так, по данным Росстата в 2000 г. выпуск мелованной бумаги составлял около 2000 т, в 2009 г. 942 т, а в 2010 г. было выпущено всего 4 т этой продукции [6]. Такое снижение в основном связано с тем, что производство мелованной продукции осуществлялось на старом оборудовании по устаревшим технологиям.

Таблица 3 – Тенденции изменения объемов потребления мелованной бумаги и картона в различных секторах российского рынка с 1997 по 2005 гг.

Виды мелованной бумаги и картона	1997	1999	2000	2005
	Потребление, тыс. т			
Книжно-журнальная	35	65	75	140
Для рекламной продукции, беловых товаров, этикеток	9	29	40	105
Для тары и упаковки	13	38	65	125
Для прочих видов мелованной продукции	3	3	10	30
Итого	60	135	190	400

Источник: Расчеты сделаны ВНИКИ на основании информации о достигнутом уровне потребления мелованной продукции в различных секторах потребления РФ.

Полиграфические компании вынуждены были увеличить импорт мелованной бумаги как из Европы, так и из Азии. За последние годы основными поставщиками мелованной бумаги в Россию стали Финляндия, Китай и Германия.

Ситуация с производством мелованной бумаги в России постепенно меняется, импортные поставки снижаются за счет АО «Группа «Илим», которая запустила в филиале ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме первое в России предприятие по выпуску чистоцеллюлозной мелованной бумаги и планирует занять до 40 % рынка данного продукта. Вклад в снижение импорта также внесен за счет ЦБК «Кама» (г. Краснокамск), где производится легкая мелованная бумага LWC, содержащая древесную массу.

Основной сегмент, обеспечивающий спрос на мелованную бумагу, это коммерческая печать рекламной продукции и производство упаковки.

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 виды [4, 7].

Основным потребителем картонно-бумажной тары и упаковки в России является пищевая промышленность. На ее долю приходится 65 % от всего рынка. Одним из главных требований на рынке упаковки сегодня является «эко-тренд», а бумажная упаковка считается одним из самых экологических видов. Причем все большее количество тароупаковочных видов картона (лайнера, коробочного картона, картона для упаковки жидких продуктов и др.) производятся с меловальными покрытиями [8]. Агентство DISCOVERY Research Group провело исследование рынка картонно-бумажной тары в России, которое показало, что доля упаковки из высококачественных мелованных видов бумаги и картона выросла и в 2019 г. составляла 47 %.

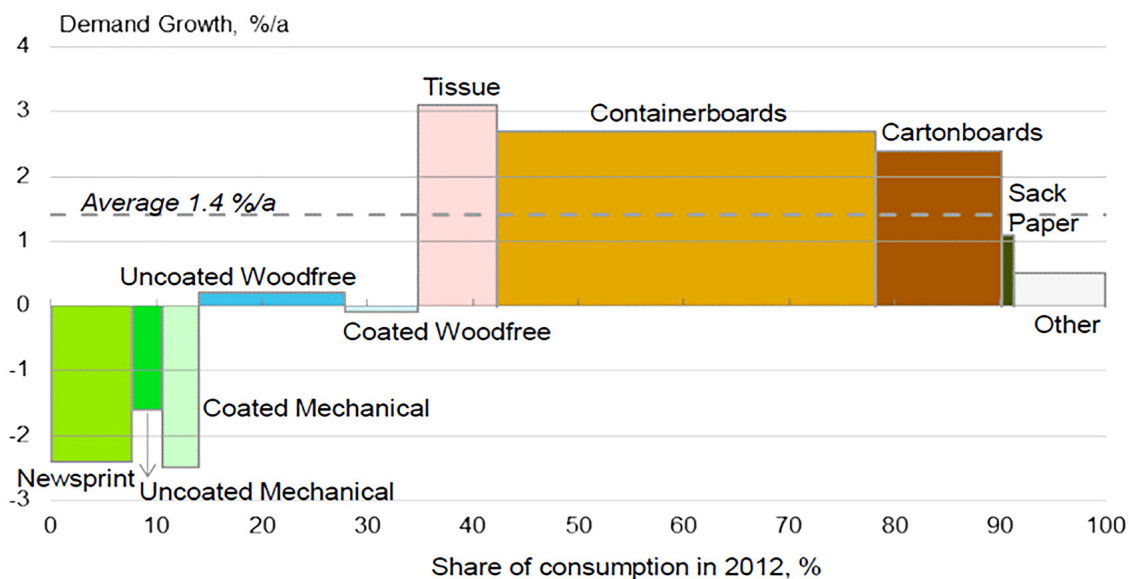


Рис. 1. Прогноз тенденции в потреблении по видам целлюлозно-бумажной продукции до 2025 г. (по материалам консалтинговой фирмы «POYRY»)

Современная упаковка из бумаги, коробочного и гофрокартона должна обеспечивать не только сохранные функции, но также и продавать товар, неся на себе информационную и художественную функции. Печать должна быть много-

цветной, красочной, что возможно только при использовании материала с хорошими оптическими и печатными свойствами. В связи с этим тароупаковочные виды бумаги и картона должны отвечать требованиям, предъявляемым как к материалам для упаковки, так и к материалам для печати. Это возможно только при использовании современных тенденций в технологии этих материалов.

Современные тенденции в технологии бумаги и картона [9]:

- использование в составе бумаги и картона большого количества вторичного волокна, механической (древесной) массы;
- производство бумаги и картона в нейтральной и слабощелочной средах;
- использование большого количества минеральных компонентов (наполнителей, пигментов);
- увеличение потребления карбоната кальция;
- поверхностная проклейка, мелование;
- высокие скорости производства.

В Европе использование вторичного волокна (в процентном соотношении) превысило использование первичного волокна в 2005 г. [10]. В отдельных видах бумаги и картона содержание вторичного волокна из макулатуры составляет 100 %. Этому способствовало создание технологических линий по переработке макулатуры с удалением печатной краски, позволившее повысить качественные показатели вторичного волокна, в первую очередь – белизну.

Значительно увеличилось содержание древесной (механической) массы, что стало возможным благодаря появлению высококачественной белой химико-термомеханической массы.

Анализ рынка минеральных наполнителей и пигментов показывает, что за последние 30 лет резко увеличилось их использование при производстве бумаги и картона. Содержание наполнителя в газетной бумаге может достигать 15 %, в суперкаландрированной бумаге (СК) 29 – 38 %, в офсетной и офисной бумаге 18 – 28 %, а в бумаге с меловальным покрытием содержание минеральных компонентов доходит до 40 – 50 %.

Использование в композиции бумаги и картона большого количества вторичного волокна, древесной массы и минеральных наполнителей приводит

к снижению физико-механических свойств и прочности поверхности бумаги, ухудшению оптических и печатных свойств. Снижение физико-механических свойств, в свою очередь, вызывает обрывы полотна бумаги и картона при работе на большой скорости как при ее производстве, так и при печати. Снижение прочности поверхности приводит к пылению.

В мировой практике для обеспечения эффективной работы бумаго- и картоноделательных машин (БДМ/КДМ) и получения материала с высокими показателями качества используют различные технологические решения.

Внутримассную проклейку проводят в нейтральной и слабощелочной среде, для обеспечения оптимального обезвоживания/удержания волокна, наполнителя, химикатов и высокого качества формования используют многокомпонентные системы удержания. При использовании в композиции бумаги и картона древесной массы, вторичного волокна, с которыми в систему вносится большое количество анионных загрязнений, используют поглотители анионных загрязнений (АТС) [11].

Проклейку в массе осуществляют с целью придания бумаге/картону гидрофобности, т.е. определенной впитывающей способности по отношению к воде, чернилам, типографской краске и другим жидкостям. В Европе 98 % бумаги проклеивают в щелочной среде. В США, где щелочную проклейку широко стали использовать позднее, чем в Европе, уже более 85 % бумаги производится в щелочной среде.

В качестве основного наполнителя и пигмента используют химически осажденный карбонат кальция (PCC) или природный карбонат кальция (GCC), полученный из мрамора. За последние 20 лет резко увеличилось использование карбоната кальция при производстве бумаги и картона. Использование карбоната кальция позволяет получить материал с высокими оптическими и печатными свойствами. Кроме того, карбонат кальция, используемый в качестве наполнителя, действует как буфер, ингибируя кислотный гидролиз древесных волокон в процессе естественного старения бумаги.

Для улучшения оптических и печатных свойств, прочности поверхности бумагу/картон подвергают обработке на каландрах, поверхностной про-

клейке, мелованию.

В настоящее время в мире практически все тароупаковочные виды бумаги и картона подвергаются процессам переработки на высокоскоростном оборудовании: полиграфической печати, ламинированию, высечке. В связи с этим к видам бумаги и картона для упаковки предъявляются высокие требования по структурно-механическим, оптическим и печатным свойствам. Весь комплекс этих свойств определяет возможность использования их в той или иной области, а печатные свойства определяют выбор способа печати.

Одним из возможных способов, обеспечивающих получение бумаги и картона с высокими печатными и оптическими свойствами, является нанесение меловального покрытия. Однако получение материала с высокими печатными и оптическими свойствами возможно только при использовании современных технологий мелования [12].

Современные тенденции в технологии мелования:

- использование пленочного прессы при производстве пигментированной, легко мелованной продукции, нанесения грунтовочного покрытия;
- многослойное нанесение покрытий с использованием сочетания различных наносящих устройств при производстве среднемелованной и полномелованной бумаги и картона. Так, например, при производстве мелованных видов картоны для упаковки проводят двух- или трехслойное мелование, используя для нанесения покрытия различные сочетания шаберов. Например, для нанесения грунтовочного слоя используют пленочный пресс или наносящую систему с дозирующим стержнем, для среднего и верхнего слоев – пленочный пресс или ножевые шаберы типа лезвия (гибкий и жесткий). Все чаще стали использовать новые способы нанесения – спрысковое и струйное мелование (spray-coating и curtain-coating);
- использование концентрированных (65 – 70 %) меловальных суспензий;
- использование карбоната кальция в качестве основного пигмента;
- использование синтетических связующих и со-связующих.

1. ТЕХНОЛОГИЯ МЕЛОВАНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Мелованная бумага или картон – это основа с одно- или двухсторонним покровным слоем. Получают мелованную бумагу/картон путем нанесения на поверхность основы меловальной суспензии (пасты), состоящей в основном из пигментов и связующих веществ. Покрытие придает бумаге или картону необходимые оптические свойства (непрозрачность, белизну, требуемый лоск), печатные свойства (гладкость, оптимальную впитываемость печатной краски), прочность поверхности (снижает пылимость), устойчивость к истиранию и изгибу, а также определенную стойкость в отношении воды и жира [13 – 15].

На рис. 2, 3 представлены изображения поверхности мелованной бумаги и картона, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно улучшение поверхности за счет нанесения покрытия на основу. Однослойное покрытие при массе 8 – 10 г/м² уже способно скрыть большую часть волокон. Двух-трехслойное покрытие массой 20 – 28 г/м² обладает почти идеальной кроющей способностью.

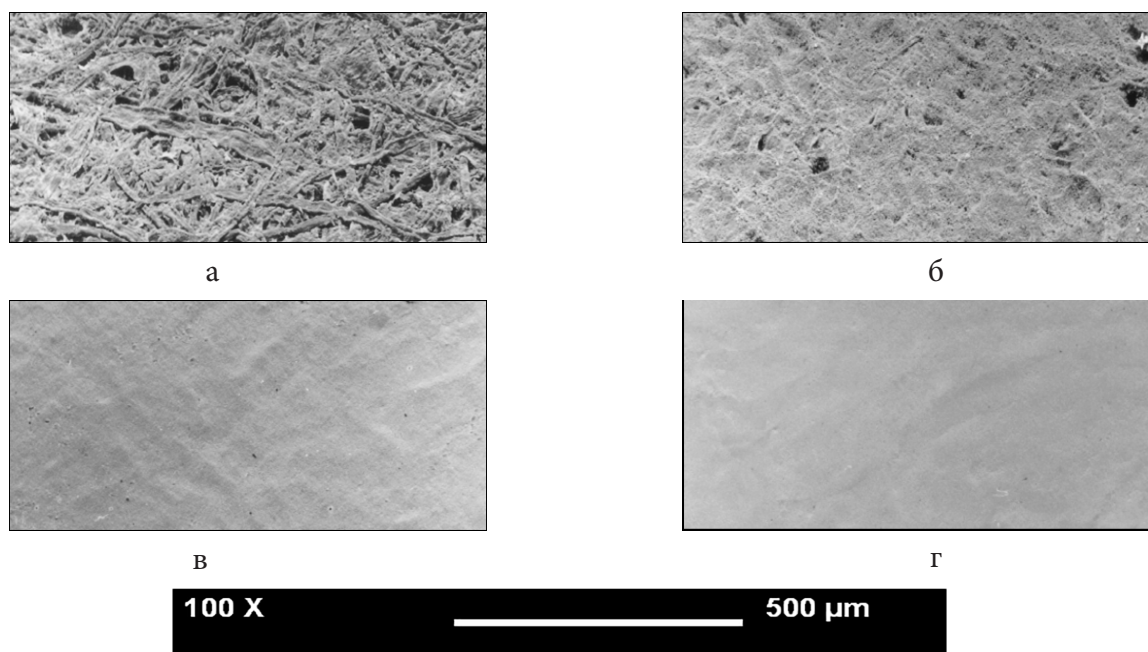


Рис. 2. Изображения поверхности бумаги, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а – бумага-основа; б – мелованная бумага с грунтовочным покрытием массой 10 г/м²; в – мелованная бумага с 2-слойным покрытием массой 20 г/м²; г – каландрированная мелованная бумага с 2-слойным покрытием массой 20 г/м² (по материалам фирмы «ОМУА»)

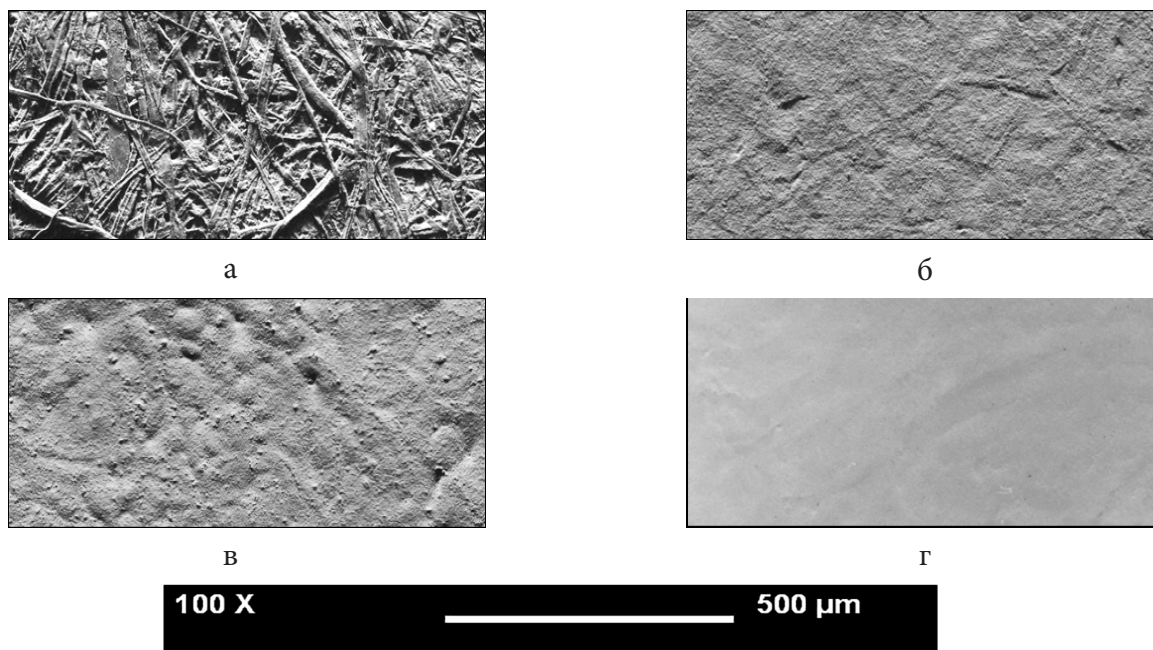


Рис. 3. Изображения поверхности картона, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а – картон-основа; б – мелованный картон с грунтовочным покрытием массой 8 г/м^2 ; в – мелованный картон с 2-слойным покрытием массой 18 г/м^2 ; г – мелованный картон с 3-слойным покрытием массой 28 г/м^2 (по материалам фирмы «ОМУА»)

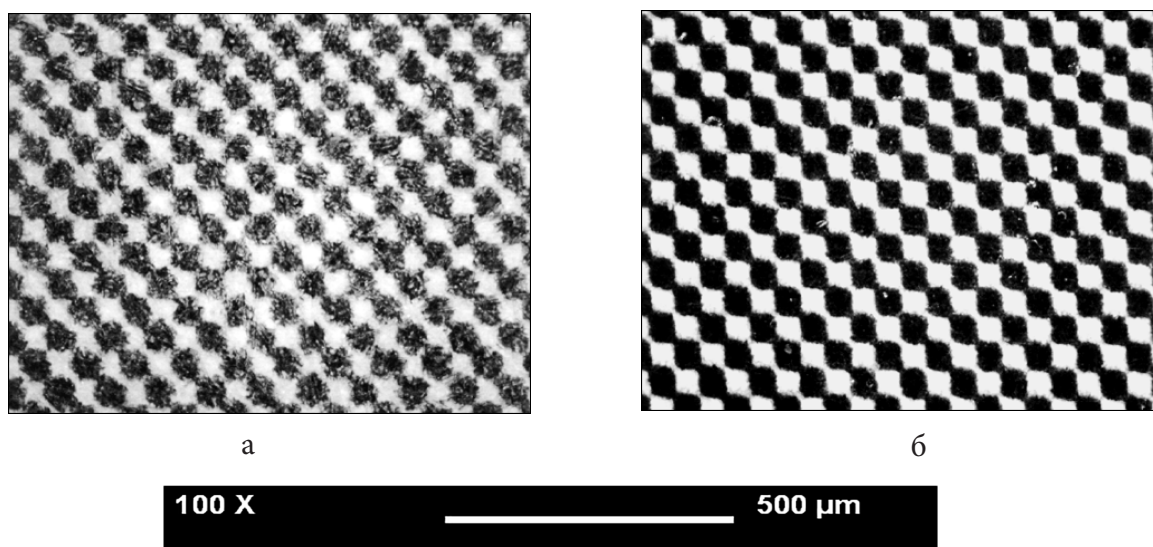


Рис. 4. Влияние меловального покрытия на печатные свойства: а – немелованная бумага; б – мелованная бумага (по материалам фирмы «ОМУА»)

Рис. 4 иллюстрирует влияние меловального покрытия на печатные свойства. При одинаковом расходе краски формируется изображение с разной оптической плотностью и резкостью за счет проваливания краски в толщу листа

немелованной бумаги.

Технология мелования – это сложный многофункциональный процесс, основной принцип которого – создание оптимального соотношения между всеми факторами, влияющими на процесс мелования, для обеспечения необходимых показателей качества и эффективного процесса печати (Printability) при эффективной работе меловальной установки (Runnability) [16].

Основа – бумага или картон – обеспечивает прочностные и деформационные свойства. Заданная капиллярно-пористая структура основы – композиционную устойчивость материала и направленное формирование структуры покрытия. Меловальное покрытие – высокое качество печати для обеспечения информационно-художественных функций.

При нанесении покрытия на бумагу наличие капиллярно-пористой впитывающей подложки оказывает влияние на формирование структуры покрытия и композиционную устойчивость материала. Исходя из концепции проф. Э.Л. Акима [17], получение композиционно устойчивого материала возможно благодаря направленному изменению физического (релаксационного) состояния полимеров. Лишь перевод аморфных областей целлюлозы в высокоэластичное состояние и неизменность ее кристаллических областей позволяют обеспечить межмолекулярное взаимодействие между целлюлозой и полимерными компонентами покрытия.

Композиционная устойчивость материала определяется адгезией полимерных покрытий к бумаге-основе и обеспечивается за счет реализации различных механизмов адгезии: механической адгезии – за счет затекания в поры бумаги полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии с последующим отверждением полимера; специфической адгезии – за счет реализации межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами наносимого полимера и функциональными группами, находящимися на поверхности фибриллярных элементов бумажного листа (путем образования физических и водородных связей); адгезии за счет сегментальной совместимости макромолекул наносимого полимера и макромолекул полимерных компонентов бумажного листа [18].

Какой вид адгезии будет реализован, определяется свойствами покровной

композиции и капиллярно-пористой структурой основы. При этом впитывающая капиллярно-пористая структура основы оказывает значительное влияние на структуру формирующегося покрытия, заторможенность релаксационных процессов, что определяет величину возникающих усадочных напряжений при меловании и может привести к нарушению сплошности покрытия и возникновению дефектов при печати на высокоскоростном полиграфическом оборудовании.

В композицию меловальных суспензий входят пигменты, полимеры-связующие и технологические добавки. На рис. 5 в качестве примера приведен состав меловального покрытия бумаги для офсетной печати.

Пигменты являются наиболее важными компонентами. Они придают покрытию оптические свойства – белизну, непрозрачность, лоск или матовость; печатные свойства – гладкость, оптимальную впитываемость печатной краски. Обычно в композицию меловальной суспензии входит несколько пигментов.

Полимеры-связующие применяют для прочного соединения частиц пигментов с основой (бумагой или картоном) и между собой. В настоящее время практически всегда используют систему, состоящую из связующих – синтетического латекса и со-связующего, которое вводят для стабилизации латекса, улучшения водоудерживающей способности, реологических и вязкостных свойств меловальных суспензий.

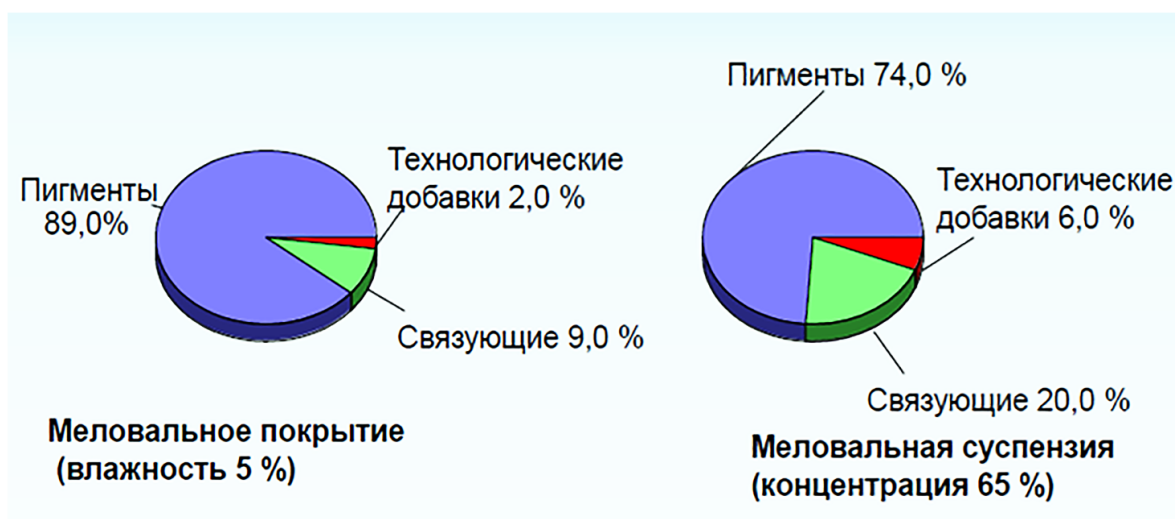


Рис. 5. Состав меловального покрытия и суспензии бумаги для офсетной печати (по материалам фирмы «BASF»)

Технологические добавки выполняют в покрытии многочисленные функции. К ним относятся: диспергаторы, пеногасители, пластификаторы, антисептики и т.д. Выбор технологических добавок обуславливается рецептурой, способом нанесения и требованиями к свойствам меловального покрытия.

2. ПИГМЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МЕЛОВАНИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Пигменты – это мелкодисперсные, нерастворимые неорганические или органические вещества. По назначению пигменты подразделяются на: белые, цветные, люминесцентные, металлические, слюдяные, силикатные, синтетические. В процессе мелования используются белые пигменты. Они являются одним из основных компонентов покровного слоя и их количество составляет обычно 80 – 95 % состава меловальной пасты по весу [19 – 20]. Основное назначение пигментов – улучшать оптические и печатные свойства, внешний вид бумаги и картона. Используя различные пигменты, можно изменять свойства меловального покрытия. Например, каолин в силу своей пластинчатой структуры позволяет получить гляцевое и более плотное покрытие. Карбонат кальция делает покрытие более пористым и белым.

Пигменты, применяемые в процессе мелования, – это минеральные вещества. По происхождению они делятся на естественные и искусственные. Естественные пигменты производят из горных пород или их вторичных отложений путем измельчения, размола с последующей очисткой от песка и посторонних включений, фракционированием частиц по размерам, сухим или мокрым способом в классификаторах различных типов.

Искусственные пигменты чаще всего получают в результате химического осаждения, сжигания, плавления или возгонки.

Пигменты, составляющие основную часть меловальной суспензии, называются основными (табл. 4). Дополнительные пигменты обычно добавляются для создания заданных оптических свойств (белизны, непрозрачности, глянца) и печатных свойств (гладкости, впитываемости печатной краски). Их содержание обычно составляет 10 – 30 %. Специальные пигменты используются

для придания определенных свойств покрытию – электропроводности, флуоресценции и др.

Таблица 4 – Классификация пигментов [14]

Основные пигменты	Природный карбонат кальция GCC
	Химически осажденный карбонат кальция
	Каолин
Дополнительные пигменты	Кальцинированный каолин
	Диоксид титана
	Тальк
Специальные пигменты	Полимерные пигменты, силикагели

Требования, предъявляемые к пигментам:

- химическая стабильность и низкая растворимость в воде;
- высокая степень белизны, так как она определяет белизну продукции;
- высокий коэффициент преломления света, обуславливающий кроющую способность (укрывистость) состава, т.е. способность придавать основе непрозрачность. Чем больше разница показателей преломления света между пигментом и связующим и чем больше пигмент поглощает света, тем выше укрывистость состава;
- оптимальный размер частиц пигмента, который определяется толщиной покровного слоя. Размеры частиц оказывают влияние на укрывистость, лоск или матовость покрытия. Для получения максимальной непрозрачности оптимальной является величина частиц 0,2 – 0,3 мкм, соответствующая половине длины волны видимого света. Расслаивание суспензии и скорость оседания пигментов, вязкость, химическое и физическое взаимодействие со связующими веществами определяются размером частиц;
- определенная форма частиц пигмента, которая оказывает влияние на структуру покрытия, причем слой получается более равномерным, если в композиции используется несколько пигментов, различающихся формой;
- низкая потребность в связующем. Адсорбционные процессы на

границе пигмент-связующее определяют потребность в связующем. Если пигменты обладают повышенной поверхностной активностью, они в большей степени гидратируются, их поверхность модифицируется ионами или поверхностно активными веществами (ПАВ) из жидкой фазы, и требуется повышенное количество связующих веществ;

- низкая абразивность. Это важный показатель свойств пигмента, так как под воздействием минеральных компонентов изнашиваются части меловальной установки и печатные цилиндры. На износ влияет не только твердость самого минерала, определяемая обычно по шкале Мооса, но также размер частиц и форма частиц. Даже небольшое количество частиц размером более 20 мкм оказывает сильное абразивное воздействие. Примеси, такие как кварц, также очень абразивны;
- отсутствие примесей;
- обеспечение заданных реологических свойств водной суспензии;
- низкая себестоимость.

Основные свойства пигментов представлены в табл. 5. Поскольку один пигмент не может обеспечить все требования, очень часто используют сочетание двух или трех пигментов. Размер частиц пигментов для мелования составляет не более нескольких микронов.

Таблица 5 – Основные свойства пигментов [14, 20]

Пигмент	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Белизна, %	Коэффициент преломления	Форма частиц	Жесткость по Моссу, мг
Каолин	2,58	1 – 2	80 – 90	1,56	Пластинчатая	1,0 – 3,0
Карбонат кальция GCC	2,80	0,7 – 2,0	84 – 97	1,56	Ромбоэдрическая	1,0 – 3,0

Пигмент	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Белизна, %	Коэффициент преломления	Форма частиц	Жесткость по Моосу, мг
Карбонат кальция РСС	2,70	0,1 – 1,0	96 – 99	1,59	Различная	3,0 – 4,0
Тальк	2,72	0,3 – 5,0	85 – 90	1,57	Пластинчатая	1,0 – 1,5
Диоксид титана -анатаз	3,9	0,2 – 0,5	98 – 99	2,55	Столбчатая	5,0 – 6,0
-рутил	4,2	0,2 – 0,5	97 – 98	2,70	Округлая	6,0
Кальцинированный каолин	2,69	0,5 – 1,0	93	1,56	Агрегированные пластины	1,0 – 3,0

В настоящее время для оценки размера частиц пигмента применяется показатель – процентная доля частиц, размер которых меньше 2 микрон и средний размер частиц. В некоторых случаях в технических характеристиках продукта указывается также содержание фракции с размером частиц больше 5 и 10 микрон. Крупнодисперсные пигменты имеют 60 – 70 % меньше 2 микрон. Пигменты с таким размером частиц применяют в грунтовочных слоях (предварительном меловании). Более тонкие мелкодисперсные пигменты имеют более 90 % частиц, размер которых составляет меньше 2 микрон. Их используют при нанесении верхних слоев.

2.1. Карбонат кальция

Карбонат кальция начал использоваться в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве наполнителя в начале 60-х гг. XX века, а несколькими годами позже – и в качестве пигмента. По данным фирмы «ОМУА», в конце 90-х гг. прошлого века резко увеличилось потребление карбоната кальция (рис. 6), при-

чем увеличение наблюдается как при использовании его в виде наполнителя, так и пигмента [21].

Потребление наполнителей и пигментов в мире

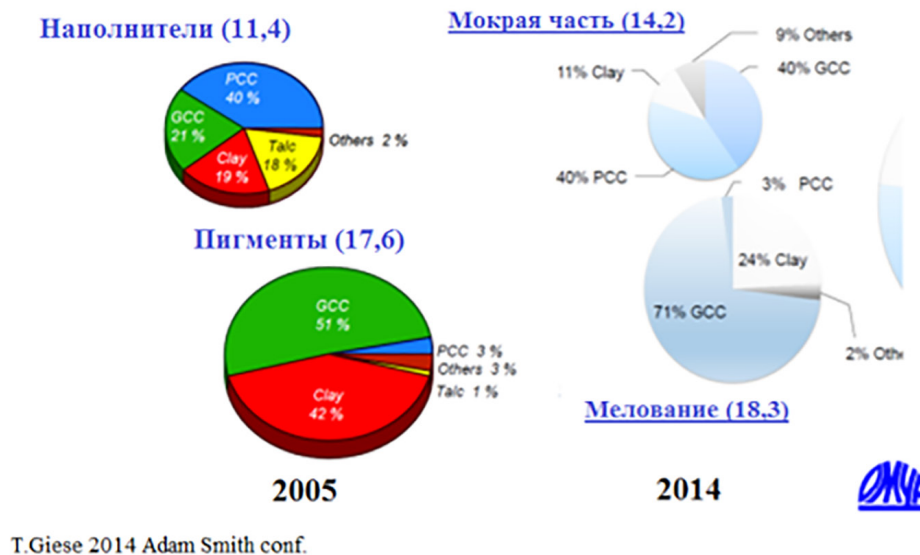


Рис. 6. Потребление минеральных компонентов в мире, млн т (источник: фирма «ОМУА»)

Увеличение потребления карбоната кальция связано с:

- переходом к нейтральной и щелочной проклейке бумаги и картона;
- улучшением качества природного карбоната кальция за счет получения его методом мокрого размола из мрамора;
- снижением себестоимости бумаги за счет использования более дешевого природного карбоната кальция, по сравнению с каолином;
- улучшением реологических свойств меловальных суспензий, благодаря более округлой форме частиц карбоната кальция, по сравнению с пластинчатыми частицами каолина;
- возможностью производить более прочную и долговечную бумагу;
- возможностью обеспечить более высокие оптические и печатные свойства;
- низким спросом на глубокую печать и увеличением спроса на офсетную, флексографическую и цифровую печать.

По химической природе карбонат кальция – это средняя соль оксида кальция и угольной кислоты, образующаяся по реакции:



Карбонат кальция распространен по всему миру и относится к известково-карбонатным породам. Его содержание в земной коре составляет около 2 %.

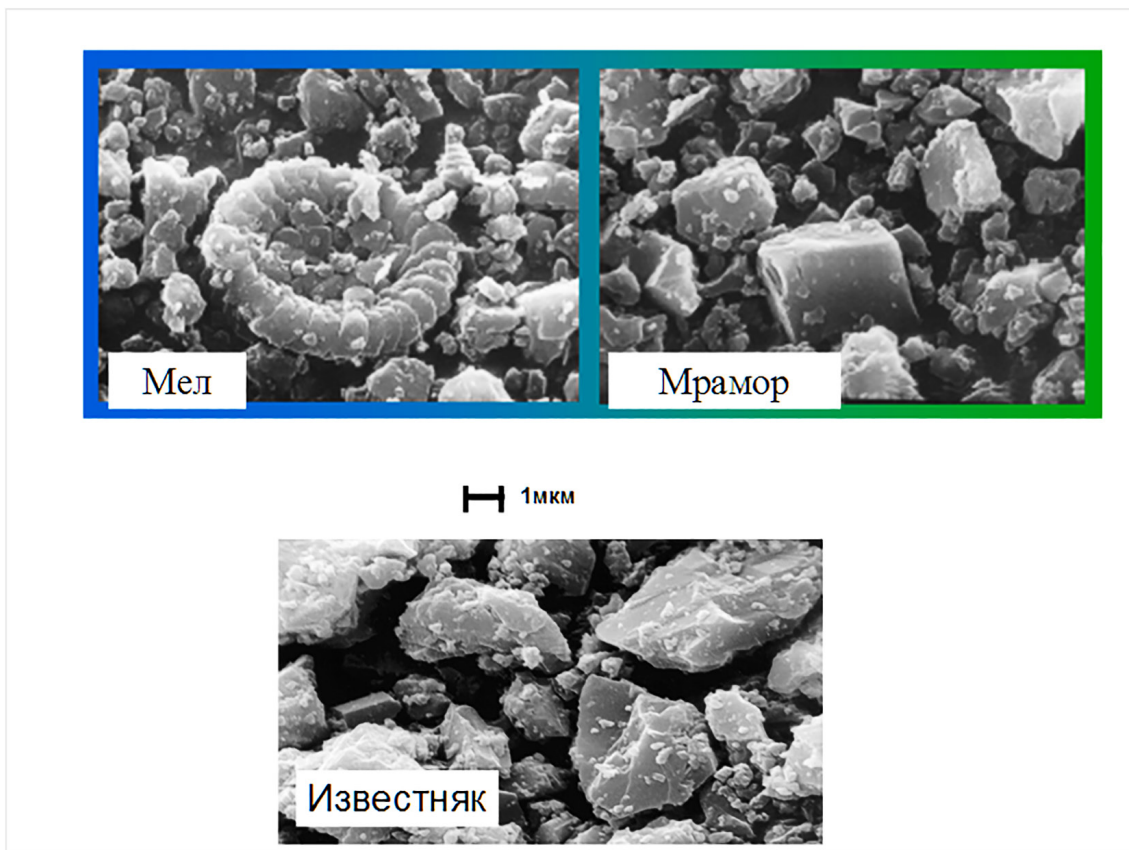


Рис. 7. Три разновидности природного карбоната кальция (источник: фирма «ОМУА»)

Основное его происхождение – это окаменелости, образовавшиеся из раковин и скелетов животных, переносимые течениями и откладывающиеся в океанских лагунах. Многократные циклы растворения и осаждения, рекристаллизации в условиях колебаний температуры и давления в широком диапазоне привели к образованию трех основных форм карбоната кальция – мела, известняка и мрамора. Породообразующим минералом у всех трех разновидностей карбоната кальция является кальцит (известковый шпат) – CaCO_3 тригональной структуры с ромбоэдрической формой частиц (рис.7).

Мел – это слабоуплотненный минерал осадочной породы, переходной

формы от органогенных известняков к известнякам химического происхождения. По своему внешнему виду и физическим свойствам мел легко отличается от других разновидностей карбоната кальция. Содержание CaCO_3 в меле достигает 95 %. Его возраст $\approx 80 - 110$ млн. лет. Поскольку мел имеет аморфную мягкую структуру, при его использовании формируется меловальное покрытие с низкой прочностью и высокой пылимостью. Кроме того, белизна мела составляет только 83 – 87 %. В связи с этим для мелования бумаги и картона мел рекомендуется использовать только в грунтовочном слое при производстве дешевых видов продукции.

Известняк – это более уплотненный минерал осадочной породы. Его возраст $\approx 110 - 150$ млн лет. Большинство известняков образовалось в результате отложения кальциевых солей, карбонизованных растворенным в воде диоксидом углерода. Имеется два основных химических типа известняка, определяемых как кальцит (95 % карбоната кальция) и доломит (30 % карбоната магния и 70 % карбоната кальция). Известняк используют для производства химически осажденного карбоната кальция (РСС).

Мрамор – это плотно сцементированный перекристаллизовавшийся мел или известняк, сформированный под воздействием высоких давлений и температур. Его возраст $\approx 300 - 500$ млн лет. Поскольку мрамор имеет кристаллическую структуру, на его основе формируется меловальное покрытие с высокой прочностью и низкой пылимостью. Природный карбонат кальция, полученный из мрамора GCC, характеризуются очень высокой белизной, которая для некоторых марок достигает 97 %.

В качестве пигмента в Европе и России в основном используют природный карбонат кальция (GCC), полученный из мрамора. В США в качестве пигмента используют и GCC, и химически осажденный карбонат кальция (РСС).

GCC природный карбонат кальция получают путем дробления и размола двумя способами – методом сухого и мокрого размола (рис. 8).

Наиболее простым способом получения карбоната кальция является сухой размол. Наиболее эффективным способом получения качественного карбоната кальция в настоящее время является мокрый размол. Исходное сырье подверга-

ют мокрому размолу с последующей флотацией и разделением на фракции. Готовый продукт поставляется в виде суспензии.

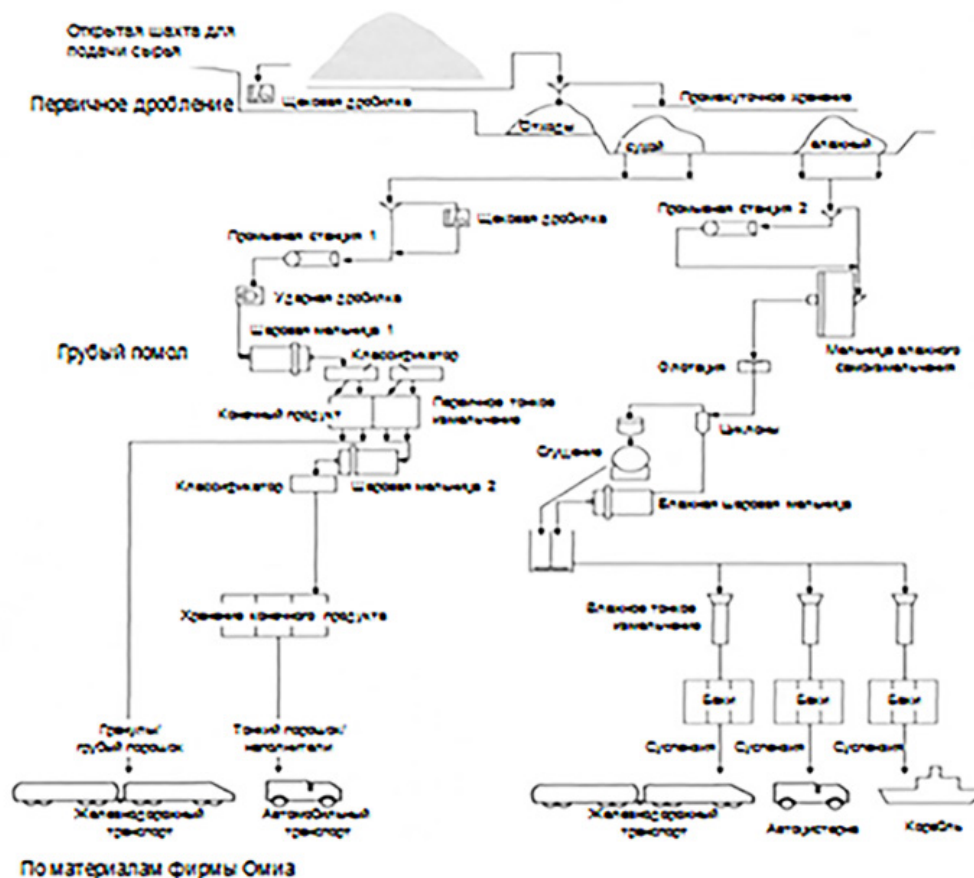


Рис. 8. Схема производства GCC – природного карбоната кальция из мрамора (источник: фирма «ОМУА»)

Основные преимущества суспензии перед порошковым карбонатом кальция, полученным из мрамора:

- возможность получения тонкоизмельченного GCC. 70 – 97 % частиц диаметром меньше 2 мкм;
- частицы с однородным распределением по размеру;
- не имеет абразивных примесей;
- не требуется диспергирующее оборудование;
- легко подается в поток, не пылит;
- меньший объем хранения, по сравнению с сухим продуктом.

Важнейшими техническими свойствами GCC, на которых основыва-

ется его использование в качестве пигментов, являются: высокая белизна, высокий коэффициент преломления, низкая плотность, форма частиц, легкая диспергируемость, малая гигроскопичность, относительно небольшая маслосмкость, высокая химическая чистота и химическая устойчивость в нейтральной и щелочной средах, сравнительно низкая стоимость.

Пигменты на основе мрамора характеризуются высокой белизной от 93 до 97 % и различной степенью помола. Среди основных их преимуществ можно назвать следующие: высокая белизна, обеспечивают высокие оптические и печатные свойства мелованной продукции; придают хорошие реологические свойства меловальным суспензиям, благодаря более округлой форме частиц. Это позволяет использовать для нанесения покрытий композиции с высоким содержанием сухих веществ; не снижают эффективность работы оптического отбеливателя.

Химически осажденный карбонат кальция

Получение химически осажденного карбоната кальция РСС основано на обменной реакции растворимых солей кальция и углекислых солей натрия, калия или аммония или же на процессе сатурации гидрата окиси кальция углекислым газом. Процесс получения осажденного карбоната кальция независимо от последующих стадий включает базовые ступени обжига известняка и получение известкового молока.

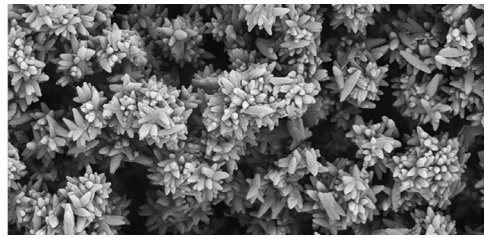
Наибольшее увеличение производства РСС произошло в основном за счет строительства заводов, называемых in-site, расположенных на территории целлюлозно-бумажных комбинатов.

Для производства РСС используют известняк с невысоким содержанием примесей марганца и железа, так как они отрицательно влияют на белизну и кристаллические свойства продукта.

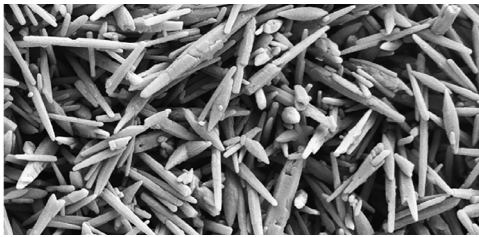
На первой ступени процесса производится обжиг известняка с получением СаО, далее окись кальция гасится водой. В ходе экзотермической реакции образуется гидрат окиси кальция Са(ОН)₂, который в одном или в нескольких реакторах подвергается карбонизации дымовыми газами известерегенерационной печи или энергетического парового котла, в результате образуется химически



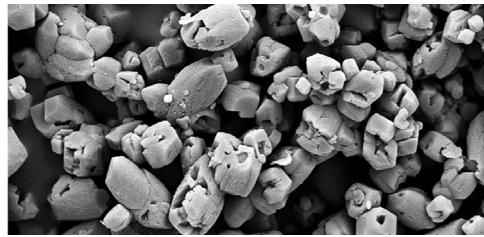
Природный карбонат кальция
(GCC)



Скаленоэдрический PCC



Арагонитный PCC



Ромбоэдрический PCC

Рис. 9. Разновидности карбоната кальция (источник: материалы фирмы «ОМУА»)

осажденный карбонат кальция (PCC), с содержанием более 97 % CaCO_3 . Размер и форма частиц PCC регулируются условиями реакции и специальными добавками. Весь комплекс параметров, сопровождающих реакции, включая температуру, концентрацию растворов и скорость перемешивания, необходимо контролировать, чтобы получить необходимые размерные параметры и технические характеристики осадка.

Химически осажденный карбонат кальция имеет частицы более чистые и химически активные, чем частицы (натурального) природного карбоната, с более высокой белизной. Они характеризуются одинаковым размером и морфологией.

На рис. 9 представлены полученные с помощью электронного микроскопа фотографии различных кристаллических форм PCC в сравнении с GCC.

Природный карбонат кальция GCC, полученный из мрамора, имеет ромбоэдрическую форму частиц, а кристаллическая форма PCC зависит от условий проведения процесса. Продукт может быть получен в различных кристаллических модификациях: скаленоэдрической, арагонитной, ромбоэдрической форме или их

смеси с заданным размером частиц. Эти кристаллические модификации отличаются взаимным расположением атомов кальция, углерода и кислорода в кристаллической структуре.

Изменяя параметры процесса производства РСС (температуру, концентрацию реагирующих веществ и время), можно изменять форму частиц и, соответственно, свойства продукта и получать как наполнитель, так и пигмент для мелования.

При наполнении бумаги обычно используется РСС со скаланоэдрической формой частиц. Для мелования используется арагонитная форма РСС, которая обеспечивает укрывистость волокон и более высокую непрозрачность, придает мелованной поверхности бумаги гладкость и глянец. Средний размер частиц может быть в пределах 0,3 – 2,0 мкм в зависимости от применения.

2.2. Каолин

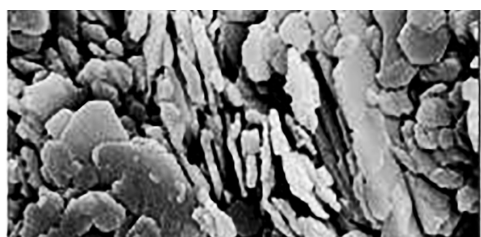
Основным компонентом каолина является каолинит, кристаллы которого представляют собой пластинки гексагональной формы с диаметром около 2 мкм и отношением диаметра к толщине от 10:1 до 10:3 (рис. 10). По химическому



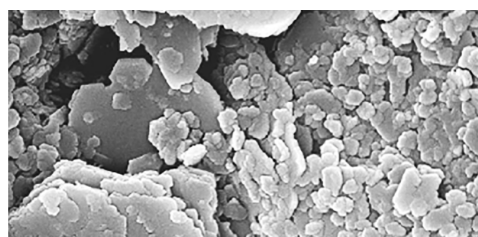
Американский каолин



Европейский каолин



Бразильский каолин



Деламинарованный каолин

Рис. 10. Различные виды каолина

составу очищенный каолин представляет собой комплексную алюмокремниевую кислоту состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и содержит 39,6 % окиси алюминия, 46,5 % окиси кремния и 13,9 % гидратной воды.

Каолин образуется из горных пород – гранита и полевого шпата – в результате выветривания и разрушения их водой. Имеются месторождения первичного и вторичного каолина. Первичный каолин образуется в результате разрушения горных пород, которые остаются на месте, где они сформировались. Вторичный каолин – осадочный, образовавшийся в результате выветривания горных пород, взмучивания водой, переноса с места образования и отложения на новом месте.

Технический каолин имеет сложный химический состав: диоксид кремния 45 – 74 %, содержание алюминия колеблется от 16 до 40 %, что связано с изменением кристаллической структуры. Содержание железа, титана, магния, кальция, натрия, калия, фосфора, серы, ванадия, хрома и других элементов редко превышает 2 %. Несмотря на небольшое количество этих примесей они оказывают большое влияние на свойства каолина. Присутствие соединений железа определяет оттенок и белизну, титана – повышение кроющей способности каолина и белизну.

На технологические свойства каолина оказывают влияние генезис и технология обогащения. На месте добычи каолина имеются обогатительные фабрики, где сырцовый каолин дробят, затем транспортируют в сушильный барабан. Сухой продукт подается в распушительную мельницу для отделения каолина от песка. Пылевоздушный поток из мельницы поступает в сепараторы, где классифицируется на тонкий и грубый продукты.

Гранулометрический состав каолина различных месторождений неодинаков. Размер частиц колеблется обычно в пределах 0,1 – 40 мкм. Преобладающие фракции каолина содержат частицы величиной 0,5 – 1 мкм. Белизна лучших сортов каолина может достигать 94,5 %.

Каолин обладает поверхностной активностью, так как содержит ионы, адсорбированные частицами каолина, а также соли, смешанные с ними, которые могут взаимодействовать с ионами окружающей среды. Поверхностная активность каолина обуславливается также наличием на поверхности частиц каолина свободных связей, образовавшихся в результате химического или

механического разрушения исходного каолина. Каолин с большой реакционной способностью дает высоковязкие суспензии и прочно удерживает связующее в покровном слое, препятствуя его проникновению в основу. Это делает покрытие очень плотным, монолитным.

Определяющими физическими свойствами каолина как пигмента для мелования являются: размер частиц, форма частиц, белизна, цветность, влияние на вязкость суспензии.

2.3. Кальцинированный каолин

Кальцинированный каолин получают в результате обжига при температуре 550 – 1100 °С. Кальцинирование заключается в отщеплении групп ОН, агрегации ультратонких частиц и агломерации крупных частиц, увеличении пористости частиц за счет выгорания органических включений. Основной целью такой обработки является увеличение коэффициента преломления и обеспечение пористости.

Агрегация ультратонких частиц и пористость обеспечивают преломление света и в результате увеличивают непрозрачность и белизну. Пористость, образуемая при обжиге, влияет также на адсорбцию печатной краски и улучшает печатные свойства.

Обычно для производства кальцинированного каолина для бумажной промышленности используют североамериканские каолины. Английские каолины также можно кальцинировать, но конечный продукт получается слишком грубый и используется в других отраслях, например, для красок. Все виды кальцинированных каолинов для мелования проходят тщательный контроль по размеру частиц, который может регулироваться температурой. После кальцинирования идет ступень очистки от крупных агломератов, которые могут быть слишком абразивными и ухудшать глянец поверхности, затруднять нанесение ровного покрытия. Конечный продукт для мелования имеет размер частиц от 1 до 5 мкм. Кальцинированный каолин поступает на производство как в сухом виде, так и в виде суспензии.

2.4. Тальк

Тальк – это минерал, образовавшийся в результате выветривания горных пород. Тальк представляет собой кислую соль метакремниевой кислоты состава $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Он содержит 63,5 % SiO_2 , 31,7 % MgO и 4,8 % H_2O . В тальке обычно содержатся примеси железа и алюминия. В природе тальк встречается разных оттенков, от белого до желтого и зеленого. Тальковую руду сортируют по цвету, просушивают, подвергают дроблению, а затем размолу, после чего просеивают.

Наиболее богатые месторождения талька в России находятся на Урале, на Кавказе и в Красноярском крае.

Белизна его невысока: 85 – 87 %. Частицы имеют форму пластин, чешуек. Размер частиц талька колеблется в пределах 0,3 – 10 мкм, при наличии преобладающей фракции с размерами частиц 0,3 – 5,0 мкм.

Химически тальк инертен, в воде нерастворим и отличается повышенной гидрофобностью, вследствие чего его трудно диспергировать. Процесс диспергирования проводят в специальной диспергирующей установке с использованием большого количества диспергатора. Однако добавка до 30 % талька в каолиновый состав не вызывает затруднений при диспергировании.

Как самостоятельный пигмент тальк применяется редко, обычно он используется для улучшения свойств продукции, предназначенной для глубокой и офсетной печати. Тальк добавляют к другим пигментам, прежде всего к каолину, для повышения гладкости покрытия при каландрировании, для регулирования впитываемости печатной краски, при этом поверхностная прочность покрытия повышается.

Добавление 40 частей талька уменьшает коэффициент трения бумаги с 0,38 до 0,32, что позволяет увеличить плотность намотки рулонов и уменьшить слипаемость листов мелованной бумаги.

При производстве бумаги для офсетной печати тальк позволяет получить матовую или полуматовую поверхность, что особенно важно в бумаге для рисования. Тальк помогает уменьшить абразивность поверхности бумаги и уменьшает тенденцию краски к выщипыванию.

2.5. Диоксид титана

Диоксид титана получают из титановых руд, рутила (TiO_2) и ильменита ($6\text{TiO}_3 \cdot \text{Fe} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Основу титановых пигментов составляет диоксид титана, который в чистом виде в природе не встречается. Из трех кристаллических модификаций, свойственных диоксиду титана, в качестве пигментов используют две – анатаз и рутил.

Как в рутиле, так и в анатазе, каждый атом титана находится в центре октаэдра и окружен шестью атомами кислорода. Различие заключается в пространственном расположении октаэдров.

В анатазе на один октаэдр приходится четыре общих ребра, в рутиле – два, т.е. элементарная ячейка анатаза состоит из четырех молекул TiO_2 , а рутила – из двух. Вследствие более плотной упаковки ионов в кристалле рутила увеличивается их взаимное притяжение, снижается фотохимическая активность, увеличиваются твердость и показатель преломления. Поэтому рутил отличается большей плотностью и большим коэффициентом преломления, но имеет желтоватый оттенок. Средний размер частиц титановых пигментов около 0,3 мкм. Коэффициент преломления света для различных титановых пигментов колеблется в пределах 2,55 – 2,70.

Диоксид титана получают двумя методами: хлоридным и сульфатным.

При хлоридном методе диоксид титана получают из рутила, превращая его в суспензию и подвергая ее в горячем состоянии коллоидному осаждению путем конденсации и окислением паров хлористого титана или способом варки в кислом или щелочном растворе.

При сульфатном методе диоксид титана получают из ильменита, обрабатывая его для отделения железа (в виде сульфата) серной кислотой. Оставшиеся в растворе соединения подвергают гидролизу, при этом диоксид титана выпадает в осадок.

Диоксид титана применяют в качестве пигмента для придания материалу необычайно высокой непрозрачности и белизны; кроме того, он придает покрытию «бархатистость», повышает его водонепроницаемость, улучшают гладкость, лоск и печатные свойства. Титановые пигменты мало гидратируются и требуют небольшого количества связующих.

3. ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ МЕЛОВАНИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Связующие – это второй наиболее важный компонент в меловальных композициях после пигментов. В качестве связующих используют полимеры, которые вводят в состав меловальной суспензии для связи частиц пигмента в сухом покровном слое, для обеспечения их прочного соединения с поверхностью бумаги или картона, частичного заполнения пустот между частицами пигмента, создавая микропористую структуру покрытия. Связующее обеспечивает необходимую вязкость, реологические свойства, водоудерживающую способность покровной суспензии, оказывает влияние на физико-механические, оптические и печатные свойства [18].

Идеальное связующее должно обладать следующими свойствами:

- высокая адгезионная способность к частицам пигмента;
- высокая когезионная сила, чтобы связывать между собой макромолекулы, и высокая адгезионная способность для обеспечения прочной связи покрытия с основой;
- обеспечивать оптимальное водоудержание для предотвращения чрезмерного проникновения покровной суспензии в основу;
- легко готовиться, смешиваясь или растворяясь в воде;
- совмещаться со всеми компонентами меловальной суспензии;
- быть устойчивым к механическим, температурным воздействиям, изменениям pH среды;
- обеспечивать оптимальные вязкость и реологические свойства;
- не давать пены;
- быть светостойчивым и сохранять высокую белизну;
- быть биологически устойчивым;
- обеспечивать высокие физико-механические, печатные и оптические свойства.

Высокие требования, которые предъявляются к связующим, легче обеспечить при использовании нескольких полимеров: связующих и со-связующих, ис-

пользуя сочетание гидрофильных и гидрофобных, натуральных и синтетических полимеров.

Основное связующее отвечает, в основном, за адгезионные связи между основой, пигментами, физико-механические свойства покрытия. Со-связующее, количество которого во много раз меньше, отвечает в основном за вязкость, реологические свойства, водоудержание меловальной суспензии, причем со-связующих может быть несколько. Количество связующего и со-связующего зависит от вида полимеров, от вида, свойств и степени дисперсности пигмента, от концентрации меловальной суспензии.

В настоящее время в качестве связующих, практически всегда, используют синтетические латексы. Это обусловлено возможностью улучшения свойств мелованной бумаги/картона. Поверхность при использовании латексов приобретает более высокие показатели гладкости, лоска, впитывающей способности по отношению к печатным краскам, сопротивления выщипыванию и истиранию в сухом и влажном состояниях.

Наряду с этим латексы обладают высокой технологичностью. Это объясняется тем, что они поступают на предприятия ЦБП в готовом виде, имеют высокую концентрацию, низкую вязкость, стабильные свойства, устойчивы к биологическому разрушению, обеспечивают возможность автоматизации процессов приготовления покровных составов.

В качестве со-связующих используют водорастворимые полимеры. В Европе и России это в основном карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС) и модифицированный крахмал. В США очень распространен соевый протеин. Кроме того в качестве со-связующих используют специальные синтетические дисперсии на основе акрилатных сополимеров.

3.1. Латексы

Латексы – это коллоидные водные дисперсии полимеров с диаметром частиц 50 – 300 нм, стабилизированные поверхностно-активными веществами, содержащими гидратирующие группы [22, 23].

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

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; бутадиен-нитрильные; акрилатные; винилацетатные; на основе винил- и винилиденхлоридов; на основе фторированных мономеров.

Каждый из перечисленных латексов различается соотношением звеньев мономеров. Например, в бутадиен-стирольных латексах соотношение мономеров бутадиен: стирол при синтезе может изменяться от 90 : 10 (низкостирольные латексы) до 10 : 90 (высокостирольные латексы); в бутадиен-нитрильных латексах соотношение мономеров бутадиен : нитрил акриловой кислоты обычно изменяется от 90 : 10 до 60 : 40.

Искусственные латексы представляют собой дисперсии на основе синтетических 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.

Состоят латексы из дисперсной фазы, которая представляет собой большое число макромолекул полимера или сополимера: от нескольких десятков до нескольких сотен и более в зависимости от размера глобул (частиц сферической формы), дисперсионной среды – воды и специальных компонентов-добавок. Добавками могут быть стабилизаторы, эмульгаторы, пеногасители, красители, антиоксиданты, пластификаторы и т. д.

Устойчивость латекса обуславливает адсорбированный на поверхности

глобул защитный слой, препятствующий самопроизвольной коагуляции. В состав этого слоя входят анионные, катионные или неионные поверхностно-активные вещества (эмульгаторы).

Размер частиц дисперсной фазы, основное свойство коллоидной системы, определяет реологические, оптические свойства латекса.

Срок хранения – от нескольких недель до нескольких месяцев в зависимости от добавок и наполнителей. Латексы чувствительны к низким температурам, и их надо предохранять от замерзания.

При меловании бумаги и картона используют синтетические латексы, которые получают методом эмульсионной полимеризации. Синтетические латексы (дисперсии) придают волокнистому капиллярно-пористому продукту (бумаге или картону) свойства эластомеров: влагопрочность, повышенную растяжимость, увеличивают сопротивление продавливанию, излому, раздиранию и надрыву, а также сопротивление истирающему действию и износу.

По сравнению с природными связующими веществами синтетические дисперсии:

- обладают высокой силой адгезии к пигментам и целлюлозе;
- позволяют увеличить содержание сухого остатка в меловальных суспензиях до 70 %, и при этом обеспечиваются необходимые реологические свойства, низкая вязкость и высокая текучесть суспензии, что позволяет ее наносить на современных установках;
- придают бумаге эластичность, обеспечивают незначительное закручивание концов бумаги и высокую стабильность размеров; синтетические полимеры, на основе которых изготавливают латексы, термопластичны, поэтому в процессе сушки и горячего каландрирования происходит растекание покровного слоя и покрытие получается сомкнутым, гладким, с высоким лоском, хорошо воспринимающим печатные краски и столь эластичным, что отпадает необходимость в пластификаторах;
- придают поверхности мелованной бумаги более высокие показатели впитывающей способности, сопротивления выщипыванию и истиранию;

- уменьшают пылимость и придают покрытию водостойкость

К недостаткам латексов следует отнести пенистость, запах, температуро-, механонеустойчивость, чувствительность к изменению рН.

Одними из требований, предъявляемым к латексам, используемым в качестве связующих в меловальных покрытиях, являются обеспечение псевдопластического характера течения при высоком содержании сухого вещества, высокая устойчивость к различного рода воздействиям.

В процессе приготовления при введении пигментов и других компонентов, при нанесении покрытия меловальная суспензия встречается с различными механическими, температурными воздействиями и изменениями рН среды, которые могут нарушить адсорбционные слои эмульгатора на поверхности глобул полимера, что может привести к коагуляции латекса.

Чтобы частицы латекса сохранились неповрежденными в процессе нанесения покрытия, они должны быть стабилизированы к воздействиям:

- механическим (напряжение сдвига);
- химическим (электролиты, изменение значения рН);
- термическим (высокие и низкие температуры).

На стабильность можно повлиять карбоксилированием латекса в процессе его производства, выбором вида эмульгатора и его количества.

В настоящее время при производстве мелованных видов продукции используют бутадиен-стирольные, стирол-акрилатные и винилацетатные латексы.

Латексы на основе бутадиен-стирола первыми стали использовать в ЦБП. Это объясняется их относительной дешевизной, доступностью мономеров и возможностью широкого варьирования свойств, применительно к обеспечению показателей качества мелованных видов продукции.

Основной параметр, определяющий пленкообразующие свойства, – это соотношение звеньев стирола и бутадиена в составе сополимера. С увеличением содержания стирольных звеньев повышается температура стеклования сополимера и его жесткость. При содержании 30 – 50 % стирольных звеньев – это типичный эластомер, при содержании 65 % стирольных звеньев сополимер обладает заметным удлинением и пленкообразующими свойствами, при содержании 85 % зве-

нъев – это типичная смола, образующая порошок при высыхании латекса.

В ЦБП в основном используются карбоксилированные бутадиен-стирольные латексы с содержанием стирола 65 – 75 %. Многочисленные химические модификации улучшают стабильность, связующую способность и другие свойства (например, водоудержание). Лучшие результаты получаются при введении сополимеров, содержащих карбоксильные группы COOH.

Латексы этого класса характеризуются хорошей связующей способностью, хорошей совместимостью с другими компонентами меловальных составов. Придают высокую прочность сухой и влажной поверхности.

Недостатком является неустойчивость мелованной бумаги/картона, содержащей в покрытии бутадиен-стирольные латексы, к УФ-излучению и температуре. Сопolíмеры бутадиена со стиролом характеризуются высокой скоростью старения, вызванного окислением кислородом воздуха. Окисление происходит по двойным связям, содержащимся в бутадиене, и, естественно, тем активнее, чем выше концентрация двойных связей. Поэтому с повышением содержания в сополимере стирольных звеньев его стойкость к старению возрастает. Так, полимер, содержащий до 35 % бутадиеновых звеньев, не требует защиты от окисления вообще, в то время как в полимер, состоящий из равных долей бутадиена и стирола, приходится вводить антиоксидант. Поэтому важным аспектом при подборе состава бутадиен-стирольного сополимера является его стойкость к старению.

Латексы на основе стирол-акрилатов получают методом эмульсионной полимеризации сополимеров акрилатов, метакрилатов и винилацетата; акрилонитрила; метилового, этилового или бутилового акрилата со стиролом. Полиакрилаты – это низкомолекулярные эластомеры, полиметакрилаты – типичные стекла с высокой прочностью, практически нулевым удлинением. Сопolíмеризацией этил- или бутилакрилата с метилакрилатом можно получить продукты с промежуточными свойствами, которые используются в основном как связующие при меловании и дают прочные, эластичные покрытия с хорошими печатными свойствами, высокой прочностью поверхности, барьерными свойствами такими, как водостойкость, жаростойкость, стойкость к растворителям.

Как и в случае с бутадиен-стирольными латексами, спросом на рынке пользуются «тройные» сополимеры. Это в основном латексы с прививкой соединений с карбоксильными группами.

Для производства высококачественных видов мелованной бумаги и картона мировая практика отдает предпочтение стирол-акрилатным латексам, позволяющим получить конечную продукцию с наилучшими показателями гладкости, лоска, красковосприятости и стойкости поверхности к выщипыванию. От бутадиен-стирольных и винилацетатных латексов они отличаются более высокой поглощающей способностью по отношению к маслам и краскам для офсетной и глубокой печати. Наряду с хорошими печатными свойствами стирол-акрилатные латексы обеспечивают низкую деформацию и оптимальную жесткость мелованной бумаги. Стирол-акрилатные латексы создают пленки высокой прочности, устойчивые к воздействию света. Они отличаются хорошей совместимостью с другими компонентами меловальных составов, не вызывая осложнений на всех стадиях технологического процесса.

Главные их преимущества – они не содержат двойных связей и, следовательно, не окисляются на воздухе; высокая стойкость к световому старению; высокая адгезия; блеск поверхности покрытия. Их основной недостаток – высокая стоимость: это самые дорогие латексы.

Латексы на основе винилацетата традиционно называют «поливинилацетатные дисперсии».

Это гомополимерные латексы, которые получают эмульсионной полимеризацией винилацетата, имеющего температуру стеклования 30 °С. Во влажном состоянии температура стеклования 13 °С, поэтому при комнатной температуре он дает пленки, несмотря на высокую температуру стеклования.

Основное преимущество винилацетатных латексов – отсутствие токсичных компонентов и соединений с резким запахом. Кроме того, полимер данного латекса обладает устойчивостью к окислению. Пленки обладают хорошей механической прочностью. Вследствие полярности мономерного звена полимер обладает достаточной адгезией к подложке. Латексы, стабилизированные поливиниловым спиртом, устойчивы к замораживанию-оттаиванию, имеют хорошее

водоудержание. Мелкодисперсные латексы, стабилизированные поверхностно-активными неионогенными веществами, образуют прозрачные, устойчивые к облучению пленки. Дисперсии поливинилацетата имеют достаточную сырьевую базу, но их стоимость несколько выше, чем бутадиен-стирольных.

Кнедостаткам винилацетатных латексов следует отнести склонность полимера латекса к гидролизу с образованием гидрофильных звеньев поливинилового спирта и ухудшением водостойкости покрытий. Пленки поливинилацетатного латекса жесткие, поэтому часто вводят пластификатор, который постепенно улетучивается. Этот недостаток преодолевают сополимеризацией.

3.2. Водорастворимые полимеры

В качестве со-связующих в настоящее время в основном используют карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт. Крахмал как самостоятельное связующее применяется только при пигментировании, как со-связующее, в основном только при легком меловании, пигментировании и в грунтовочных слоях при 2- и 3-слойном меловании [24].

Крахмал и его модификации

Крахмал представляет собой углевод, имеющийся в некоторых растениях. Природный крахмал получают из клубней картофеля, зерен пшеницы, кукурузы, риса, тапиоки в виде мелких гранул (зерен), различающихся по форме и величине (табл. 6).

В состав зерен крахмала входят два полисахарида – амилоза и амилопектин с различной степенью полимеризации и характером связей элементарных звеньев. Полисахариды состоят из α -Д-ангидроглюкопиранозных остатков [общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$]. Амилоза имеет линейные макромолекулы, содержащие 200-4000 остатков Д-глюкозы, связанных между собой 1,4- α -глюкозидными связями, а в местах ветвления образуют 1,6-связи. Макромолекулы амилопектина сильно разветвлены, содержат 600 – 10000 остатков глюкозы, связанных между собой 1,4- α -глюкозидными связями, а в местах ветвления 1,6-связями. Основным ком-

понентом является амилопектин, содержание которого достигает 83 %. Крахмал, полученный из различных видов природного сырья, имеет различное содержание амилозы и амилопектина (табл. 7). Амилоза и амилопектин отличаются друг от друга по своим физико-химическим свойствам, что обусловлено их различием в строении.

В холодной воде природный крахмал не растворяется, образуя суспензии, склонные к осаждению. При нагревании водных суспензий крахмала ослабляются межмолекулярные связи, молекулы воды проникают между мицеллами, что приводит к изменению структуры крахмала. При достижении температуры клейстеризации зерна начинают набухать, резко увеличиваются в размере и лопаются. Происходит клейстеризация, и крахмал переходит в золь. Клейстеризация различных видов крахмала зависит от химического состава и происходит при температуре 52 – 72 °С (см. табл. 6).

Крахмальный клейстер, полученный из немодифицированных крахмалов, имеет два ярко выраженных недостатка, ограничивающих его применение: сравнительно высокую вязкость при очень низкой концентрации и высокую термодинамическую неустойчивость.

Таблица 6 – Характеристика зерен различных видов крахмала

Свойства	Вид крахмала				
	картофельный	кукурузный	пшеничный	тапиоковый	ячменный
Источник сырья	клубень	зерно	зерно	клубень	зерно
Диаметр гранулы, мкм	5 – 100	2 – 30	1 – 45	4 – 35	2 – 30
Температура клейстеризации, °С	56 – 59	62 – 64	52 – 64	60 – 72	58 – 63

Таблица 7 – Характеристики различных видов крахмала

Свойства	Картофельный	Кукурузный	Пшеничный	Тапиоковый
Содержание амилозы, %	21	28	28	17
Содержание амилопектина, %	79	72	72	83
Степень полимеризации амилозы	3000	800	800	3000
Степень полимеризации амилопектина	2	2	2	2

При понижении температуры происходит его ретроградация, проявляющаяся в частичной кристаллизации и агрегатировании амилозной фракции и выпадении ее из раствора в виде мелкодисперсного гранулированного осадка. Результатом процесса ретроградации является постепенное помутнение раствора и увеличение вязкости. Если концентрация амилозной фракции высокая, то крахмальный клейстер превращается в непрозрачную гелеобразную массу. Ретроградация растворов крахмала вызывает ряд трудностей при поверхностной обработке и ухудшает связующие и пленкообразующие свойства крахмала.

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 реологических свойств, снижению вязкости и увеличению стабильности растворов, снижению склонности к ретроградации и др. В настоящее время в процессах мелования используют окисленный, или энзимный крахмал.

Окисленный крахмал

При производстве окисленного крахмала в качестве модифицирующих агентов чаще всего применяют гипохлориты. Степень окисления крахмала регулируется в зависимости от цели применения. Чем выше степень окисления крахмала, тем меньше вязкость раствора, и наоборот. Высоковязкие растворы окисленного крахмала для поверхностной проклейки используются концентрацией 4 – 8 %, низковязкие – концентрацией 6 – 15 %.

Кроме того, повышаются его анионные свойства. Окисленный крахмал при нанесении на поверхность глубже проникает в толщу листа, чему способствуют относительно небольшой размер молекул и их анионный характер. Это положительно сказывается на поверхностной и внутренней прочности бумажного листа.

Наибольшее применение в процессах мелования приобрела **карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)** – простой эфир целлюлозы, продукт реакции щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой.

К основным показателям, характеризующим простые эфиры целлюлозы, относятся степень этерификации (или степень замещения) гидроксильных групп в элементарных ангидроглюкозных звеньях целлюлозы, степень полимеризации, растворимость в воде и чистота. Хорошо растворима в воде КМЦ со степенью этерификации 0,3 – 0,8. Показатель степени этерификации, например 0,5, следует понимать так, что у каждого второго элементарного звена этерифицирован один гидроксил. Чистый продукт КМЦ – это волокнистый или порошкообразный материал белого цвета, хорошо растворимый в воде. Важнейшими свойствами этих материалов являются вязкость и реологические свойства растворов, которые определяют технологичность применения КМЦ в качестве со-связующих.

КМЦ эффективно влияет на водоудержание. Водоудержание – это способность меловальной композиции удерживать воду, когда она соприкасается с основой. Так как бумага – пористый материал и адсорбирует воду вместе с растворенным в нем связующим, то при хорошем водоудержании меловальная композиция теряет оптимальное количество воды, и процесс мелования стабилен, печатные свойства материала хорошие. Выбор марки и количества индивидуален для ка-

ждой композиции и основы. Так, например, в композиции с каолином разница влияния различных марок КМЦ на водоудержание меньше заметна, так как КМЦ быстро образует сетку с частицами каолина, которая дополнительно влияет на водоудержание. В композиции с карбонатом кальция водоудержание больше зависит от вязкости водной фазы. КМЦ – хороший носитель для оптических отбеливателей.

Поливиниловый спирт (ПВС) – это синтетический полимер, который получают гидролизом поливинилацетата в присутствии щелочи. Растворяется ПВС в горячей воде при температуре 80 – 90 °С.

Для мелования предпочтительнее использовать ПВС со степенью гидролиза 88 % – 99 % и вязкостью от 3 до 6 мПа·с. Обладая высокой адгезионной способностью, ПВС является хорошим связующим при производстве мелованных видов бумаги и картона. Улучшает гладкость, эластичность и печатные свойства продукции.

ПВС в меньшей степени, чем КМЦ, влияет на вязкость, однако является хорошим агентом водоудержания, предотвращая быстрое обезвоживание. В большей степени, чем КМЦ и крахмал, содействует работе оптических отбеливателей.

При использовании ПВС возможно возникновение так называемого «пигментного шока» – резкое увеличение вязкости меловальной суспензии при введении пигмента, особенно каолина.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ

Технологические добавки вводятся в композицию меловальной суспензии как для улучшения процесса мелования, так и для улучшения свойств меловального покрытия [24].

Добавки для улучшения процесса мелования:

- диспергаторы;
- модификаторы вязкости и водоудерживающей способности;
- пеногасители и антивспениватели;
- биоциды.

Добавки для улучшения свойств меловального покрытия:

- сшивающие агенты;
- пластификаторы;
- ФОО, красители;
- вещества, повышающие лоск;
- антистатические добавки.

4.1. Диспергаторы

Это поверхностно-активные вещества, ионизированные в воде, которые добавляются к водным суспензиям пигмента для ослабления силы притяжения между частицами с целью их дезагрегации и предупреждения флокуляции.

Диспергаторы, адсорбируясь на пигментах, усиливают их отрицательный заряд или увеличивают их обменную активность и тем самым усиливают гидратационную оболочку частиц. Это способствует уменьшению взаимодействия между частицами и благоприятствует их отталкиванию, обеспечивая разрушение агрегатированных комплексов, существующих в сухих пигментах, и препятствуя образованию флокулятов в суспензии. Все это приводит к равномерному распределению пигментов в диспергирующей среде и получению дисперсии с необходимыми реологическими свойствами.

В качестве диспергаторов используются неорганические вещества (натриевые соли гексаметафосфата и пирофосфата, тринатрийфосфат, силикат натрия) и органические высокомолекулярные вещества (водорастворимые полимеры – карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, полиакрилаты – растворимые соли поликарбоновых кислот на основе полимеров акриловой, метакриловой кислот и их сополимеров с этиленовыми углеводородами).

На выбор диспергатора и его количества влияют вид пигмента и диспергирующее оборудование для приготовления суспензии, тип установки для нанесения суспензий. Обычно расход диспергатора составляет от 0,2 до 0,6 % в расчете на а.с.в.

4.2. Пластификаторы

Пластификация полимеров – это повышение подвижности структурных элементов полимеров путем введения в них специально подобранных веществ – пластификаторов. В результате введения пластификаторов уменьшается межмолекулярное взаимодействие, увеличивается подвижность надмолекулярных образований, увеличивается гибкость макромолекул, что приводит к снижению температуры стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов – эластичности, прочности, хрупкости.

Процессы пластификации могут быть проведены на двух уровнях: молекулярном уровне (внутриструктурная пластификация) и надмолекулярном уровне (межструктурная пластификация).

Уровень пластификации зависит от термодинамического сродства между пластификатором и полимером. Если сродство велико (пластификатор является растворителем для данного полимера), то его молекулы проникают внутрь любых структур полимера, постепенно их разрушая. Такая пластификация называется внутриструктурной.

В этом случае полимер растворяется в пластификаторе с образованием истинного раствора. При увеличении объемной доли пластификатора температура стеклования полимера снижается до температуры стеклования пластификатора.

Если сродство между полимером и пластификатором невелико, то молекулы пластификатора адсорбируются лишь на поверхности надмолекулярных структурных образований, нарушая взаимодействие только между надмолекулярными образованиями и увеличивая только их подвижность. Такая пластификация называется межструктурной. В этом случае температура стеклования полимера понижается лишь до определенного предела.

Пластификаторы вводятся в покровные и пропитывающие композиции в том случае, если требуется получить эластичное и морозостойкое покрытие.

Пластификатор или смесь пластификаторов вводится в количестве 3-30 % от массы полимера. В качестве пластификаторов при производстве мелованной бумаги или картона используют синтетические жирные кислоты общей формулы

$C_{17} - C_{20}$, омыленные аммиачной водой; полиэтиленгликоли; модифицированное касторовое масло; глицерин; стеарат кальция.

4.3. Сшивающие агенты

Это вещества, понижающие растворимость меловального покрытия. Используются в тех случаях, когда покрытие должно обладать определенной водостойкостью: при каландрировании с предварительным увлажнением, при нанесении печати офсетным способом или если при эксплуатации материала возможен контакт с водой.

Водостойкость достигается в результате процесса сшивки, образования поперечных (мостичных) химических связей между макромолекулами полимера. Выбор сшивающего агента зависит от вида связующего и со-связующего в меловальной суспензии.

Для сшивки крахмала используют глиоксаль, меламино- или мочевиноформальдегидные смолы. Для сшивки простых эфиров целлюлозы используют глиоксаль. К эффективным сшивающим агентам относится карбонат циркония. Расход сшивающих агентов составляет 5 – 15 % от массы полимера.

4.4. Пеногасители и антивспениватели

В меловальных суспензиях в процессе их приготовления, при перемешивании, фильтрации, подаче в узел нанесения накапливается воздух (от 3 до 10 %), который частично распределяется в виде отдельных пузырьков, а частично накапливается в виде пены на поверхности. Содержание воздуха уменьшает смачивающую способность и текучесть меловальных суспензий, ухудшает поверхностные свойства покрытия вследствие разрушения пузырьков в процессе нанесения, сушки и отделки, что обуславливает появление на поверхности неровностей и пор.

Для борьбы с этими дефектами в композицию вводят пеногасители и антивспениватели. Они присоединяются к молекулам пенообразователя, который содержится в оболочке, окружающей пузырек воздуха. Причем действие первых направлено на снижение межфазового поверхностного натяжения, приводящего к соединению мелких пузырьков в крупные, которые поднимаются

на поверхность жидкости и лопаются; действие вторых проявляется в замедлении образования устойчивых поверхностных слоев вокруг пузырьков воздуха.

В качестве антивспенивателей используют полигликоли и их смеси с жирными кислотами, сложные эфиры фосфорной кислоты, полиметилсилоксановые жидкости и спирты; расход их составляет 0,1 – 0,5 % к массе сухого покрытия.

В качестве пеногасителей используют терпинеол, октиловый и изооктиловый спирты. Расход их составляет 0,2 % от массы полимера.

4.5. Флюоресцентные оптические отбеливатели, красители

Флюоресцентные оптические отбеливатели (ФОО) – это бесцветные или слабоокрашенные органические соединения, способные поглощать ультрафиолетовые лучи и преобразовывать их в видимый синий или фиолетовый свет за счет эффекта флюоресценции. При поглощении лучистой энергии молекулы ФОО переходят в «возбужденное» состояние. При излучении лучистой энергии за счет спонтанных квантовых переходов молекул из «возбужденного» квантового состояния в «нормальное» возникает эффект флюоресценции. Базовая белизна бумаги дополняется флюоресценцией оптического отбеливателя. В результате бумага отражает больше видимого света, чем получает, и одновременно удаляется желтый оттенок, который заменяется на синий. Бумага кажется более белой и яркой. Спектральное распределение оптического отбеливателя определяет эффект флюоресценции. В процессах обработки в основном используются производные диаминостилбендисульфокислоты, содержащие триазиновые кольца. Расход оптического отбеливателя составляет от 0,4 до 0,6 % в расчете на а.с.в.

Использование оптических красителей позволяет улучшить белизну бумаги за счет снижения отраженного света в зеленовато-желтой области спектра и смещения воспринимаемого оттенка в сторону синего. Оттенок, интенсивность и чистота тонирования определяются спектральным распределением поглощения красителя. Подкраску проводят и для увеличения белизны, и для придания бумаге необходимого оттенка и снижения расхода ФОО.

4.6. Антисептики (биоциды)

Антисептики предупреждают биологическое разрушение природных связующих веществ, пигментов, которое приводит к изменению реологических свойств меловальной суспензии, потере адгезионной способности связующих, к появлению запаха и пятен на покрытии. Консервирующее воздействие на покровные и пропитывающие композиции оказывают добавки салициловой кислоты, фенола, фтористого натрия, органической серы, диальдегидов, сорбита калия, пентахлорфенолята натрия, трихлорфенолята натрия.

4.7. Вещества, повышающие лоск

Используются при высоких требованиях в отношении лоска. В этом случае в состав меловальной суспензии вводят дисперсии воска, церезина, парафина, стеаратов.

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕЛОВАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Применяемые в настоящее время меловальные суспензии достаточно многообразны и сложны. Это многокомпонентные системы, состоящие из пигментов, растворов полимеров, латексных дисперсий, различных технологических (модифицирующих) добавок.

Композиция меловальной суспензии зависит от ряда факторов, которые в свою очередь определяют весь технологический процесс получения мелованной продукции. Рецептура меловальной суспензии определяется:

- видом мелованной продукции;
- показателями качества мелованной продукции;
- видом основы и волокнистых полуфабрикатов, из которых она изготовлена;
- количеством меловальных покрытий;
- способом нанесения покрытия;
- способом печати по мелованной бумаге или картону;
- способом переработки в тару и упаковку (рилевки, беговки);

- совместимостью компонентов меловальной пасты;
- себестоимостью.

Перед проведением обработки бумаги из всех этих ингредиентов должна быть приготовлена однородная устойчивая система, обладающая стабильностью свойств в течение технологического цикла, обычно 24 – 48 ч.

5.1. Стадии приготовления меловальной суспензии

Принципиальная технологическая схема приготовления меловальной суспензии представлена на рис. 11.

Приготовление меловальной суспензии (пасты) состоит из следующих основных стадий:

- диспергирование пигментов;
- растворение связующих и со-связующих;
- дозирование, подача и смешение всех компонентов;
- фильтрация;
- контроль показателей качества меловальной суспензии;
- дозирование суспензии в машинную циркуляцию меловальных станций.

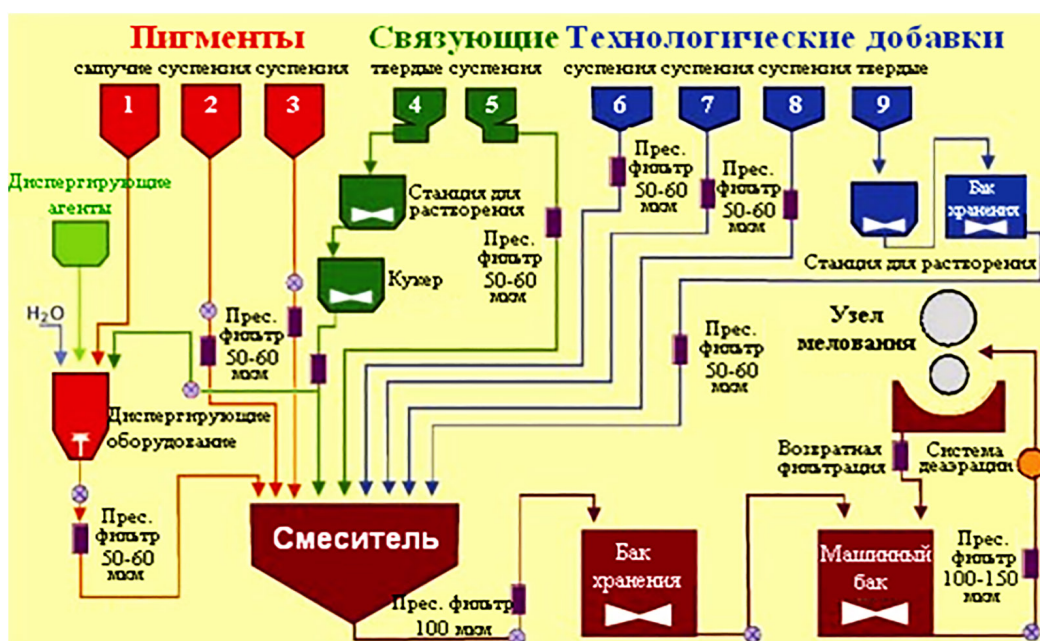


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема приготовления меловальной суспензии (по материалам фирмы «ОМУА»)

Одной из наиболее сложных задач при производстве меловальной суспензии является диспергирование порошковых пигментов. В настоящее время диспергирование пигментов проводят в атриторах при большой скорости вращения, где обеспечиваются высокие скорости сдвига, при которых реологические свойства суспензии максимально приближаются к свойствам ньютоновских жидкостей.

Для смешения всех компонентов используют смесители различных типов [14]. Основная задача – должна быть приготовлена однородная устойчивая суспензия, обладающая стабильностью заданных свойств в течение технологического цикла, обычно 24 – 48 ч.

Примерный порядок введения компонентов меловальной суспензии:

- диспергатор и вода;
- антивспениватель (если необходимо);
- суспензия пигментов при интенсивном перемешивании;
- со-связующие (крахмал, ПВС, КМЦ);
- латекс;
- проверить рН (минимальное значение рН 8,0 – 8,5, если используются синтетические модификаторы вязкости рН 9,0 – 9,5);
- синтетическое со-связующее, модификаторы вязкости (если необходимо);
- пластификаторы и ФОО (если необходимо);
- сшивающие агенты и пеногасители (если необходимо);
- проверить рН, концентрацию, вязкость;
- добавить щелочь, воду;
- окончательное перемешивание, фильтрация и перекачка в бак хранения машинной циркуляции меловальных станций.

6. СВОЙСТВА МЕЛОВАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

К основным свойствам меловальной суспензии, которые требуют обязательной проверки, относятся:

- концентрация;

- значение pH;
- реологические свойства;
- вязкость;
- водоудерживающая способность;
- температура.

6.1. Концентрация

Концентрации меловальной суспензии оказывает влияние на формирование структуры покрытия. Современной тенденцией является использование меловальных суспензий высокой концентрации 65 – 70 %. Повышение концентрации приводит к:

- увеличению гладкости покрытия;
- увеличению лоска (с карбонатом кальция);
- увеличению укрывистости;
- увеличению водоудерживающей способности (меньший расход химикатов);
- понижению потребности в связующем;
- уменьшению неоднородности печати (мотлинга);
- уменьшению расхода энергии на сушку;
- уменьшению расхода биоцидов.

6.2. Значение pH

Значение pH меловальной суспензии оказывает значительное влияние на реологические свойства, вязкость, эффективность работы технологических добавок, стабильность латексных дисперсий, стабильность карбоната кальция, качество покрытия. pH 8,5 – 9,5 типичное значение для меловальных суспензий.

6.3. Реологические свойства, вязкость

Процесс мелования основывается на взаимодействии бумаги или картона с вязкотекучими системами. Закономерности возникновения и развития необра-

тимых деформаций вязкого течения в таких системах изучаются в специальной области механики – реологии [17].

Течение представляет собой необратимое перемещение молекул вещества относительно друг друга под действием приложенного изменения усилия. В результате в веществе возникает сила внутреннего трения, противодействующая перемещению молекул. При течении жидкости сила внутреннего трения обуславливается необходимостью преодоления сил межмолекулярного взаимодействия.

Определение взаимосвязи между напряжением сдвига и скоростью сдвига в широком диапазоне величин напряжения (или скорости) сдвига и является обычно основной задачей реологических исследований. В результате этих исследований получают кривые течения.

Для низкомолекулярных жидкостей связь между скоростью сдвига и напряжением сдвига выражается законом Ньютона:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma},$$

где η_0 – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью, Па·с;

τ – напряжение сдвига, Па;

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига (градиент скорости сдвига), с⁻¹.

Системы, в которых вязкость при постоянной температуре и давлении не зависит от напряжения сдвига или скорости сдвига, т.е. подчиняющиеся закону Ньютона, называются ньютоновскими. Для ньютоновских жидкостей определение реологических характеристик сводится к измерению вязкости при каком-либо одном (любом) значении напряжения сдвига или скорости сдвига, а также к определению температурной зависимости вязкости.

Течение большинства полимерных систем, к которым относятся меловальные суспензии, не подчиняется закону Ньютона. В отличие от низкомолекулярных соединений, течение которых происходит за счет перескока молекул в соседнее свободное положение – «дырку», механизм течения полимеров сводится к последовательному перемещению сегментов макромолекул. В результате происходит перемещение макромолекул и их деформация – вытягивание молекуляр-

ных клубков, ориентация макромолекул.

Течение полимеров – это развитие в полимерной системе деформации сдвига, возникающего под действием приложенного напряжения сдвига. Для этих систем, называемых неньютоновскими, вязкость зависит от напряжения или скорости сдвига, и такую вязкость называют эффективной.

Большинство растворов, дисперсий или расплавов полимеров представляют собой неньютоновские жидкости.

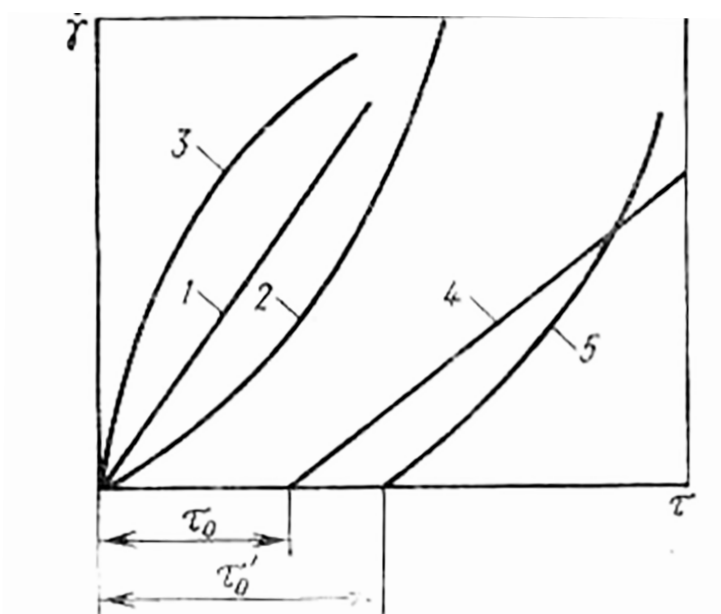


Рис. 12. Зависимость градиента скорости сдвига от напряжения сдвига для систем с кривыми течения различного типа: 1 – идеальной ньютоновской жидкости; 2 – псевдопластичной жидкости; 3 – дилатантной системы; 4 – для идеально пластичного тела; 5 – для неидеально пластичного тела

Их кривые течения могут быть различны (рис. 12). Кривая 1 на рис.12 характеризует идеальную ньютоновскую жидкость. Такой тип кривых течения наблюдается у полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и на практике встречается редко.

Как правило, с увеличением напряжения сдвига скорость сдвига возрастает в большей степени, чем это следует из закона Ньютона (кривая 2, рис.12). Такие системы называются псевдопластичными жидкостями. В псевдопластичных жидкостях с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается. Для каждого

значения скорости сдвига характерно свое отношение напряжения и скорости сдвига $\eta = \tau / \dot{\gamma}$, свое значение эффективной вязкости.

Это явление называется аномалией вязкости. Явление аномалии вязкости полимерных систем обуславливается рядом структурных изменений, происходящих при деформировании: частичным или полным механическим разрушением структурной пространственной сетки, ориентацией и деформацией макромолекул и их ассоциатов, которые приводят к появлению анизотропии механических свойств расплава или раствора.

Аномалия вязкости может иметь и противоположный характер. В некоторых полимерных системах, особенно содержащих большое количество пигментов, в определенном диапазоне повышения скорости сдвига наблюдается возрастание эффективной вязкости. Это явление называется дилатансией (кривая 3, рис.12)

Следующий тип полимерных систем – это системы, обладающие пластичностью. В отличие от вязкого течения, при котором необратимые деформации развиваются при любом напряжении, пластичность заключается в способности системы к развитию необратимых деформаций лишь под действием нагрузки, превышающий определенный предел текучести. Простейшей моделью пластично-вязкой среды является тело Бингама – идеально пластичное тело (кривая 4, рис.12).

В случае неидеально пластичного тела (кривая 5, рис.12) при увеличении напряжения сдвига выше предела текучести отсутствует прямолинейная зависимость скорости сдвига от разности между напряжением сдвига и пределом текучести.

В процессах мелования бумаги или картона наиболее предпочтительным является использование псевдопластичных систем (рис. 13).

Для псевдопластичных систем эффективная вязкость с увеличением скорости или напряжения сдвига вначале почти не меняется (область I, рис.13). Эта вязкость η_0 называется наибольшей ньютоновской вязкостью (или начальной). При дальнейшем повышении скорости или напряжения сдвига происходит значительное уменьшение эффективной вязкости (область II, рис.13); после достижения некоторого значения скорости сдвига дальнейшее ее увеличение (область

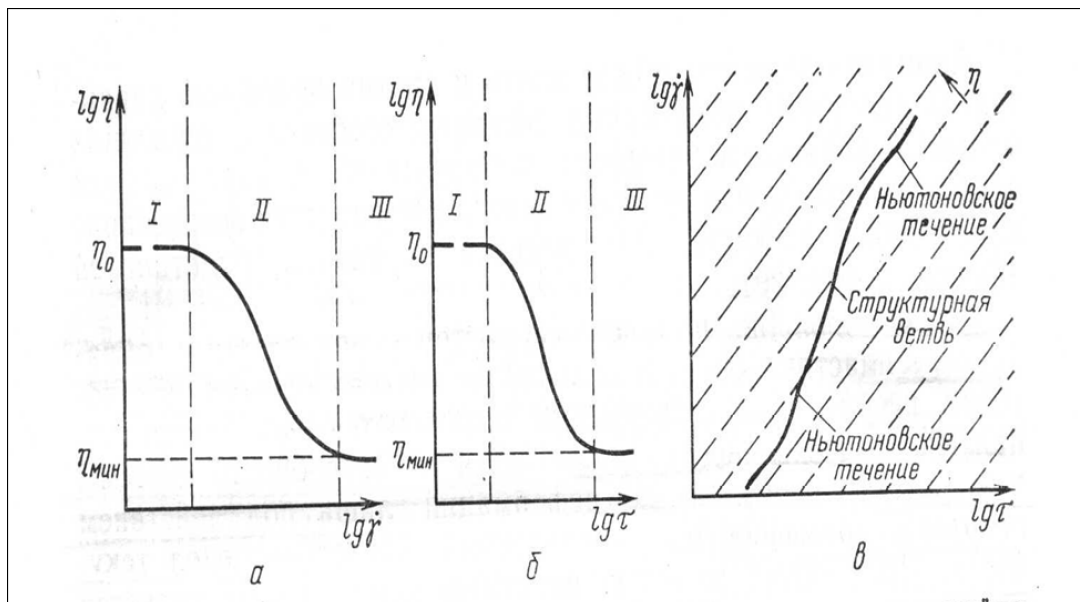


Рис. 13. Кривые течения в логарифмических единицах для псевдопластичных систем : а – зависимость вязкости от скорости сдвига; б – зависимость вязкости от напряжения сдвига; в – зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига

III, рис.13) уже не изменяет эффективную вязкость – достигается наименьшая ньютоновская вязкость- $\eta_{\text{мин}}$.

Таким образом, в областях I и III наблюдается ньютоновское течение, т.е. вязкость в пределах области постоянна. В области структурной вязкости II эффективная вязкость η зависит от напряжения сдвига. Изменение вязкости системы от η_0 до $\eta_{\text{мин}}$ связано с разрушением структуры раствора или расплава полимера. Соответственно, чем выше структурированность системы, тем значительнее различия между наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкостью.

Процесс разрушения структуры при течении обратим. При прекращении течения или уменьшении скорости эффективная вязкость вновь повышается, достигая значения η_0 . Явление падения вязкости при течении и последующего восстановления вязкости после прекращения течения называется тиксотропией.

Современное высокопроизводительное мелование, заключающееся в нанесении покрытия на движущееся с большой скоростью бумажное полотно, подвергает меловальные составы воздействию большой скорости и напряжения

сдвига. Вопрос о том, насколько стабильны в таких жестких условиях меловальные составы, является очень важным.

Изучение реологических свойств меловальных суспензий представляет несомненный теоретический и практический интерес, по крайней мере, по трем причинам.

Во-первых, качество покрытия готовой мелованной бумаги или картона зависит, прежде всего, от степени соответствия реологических свойств меловальных составов условиям деформации на конкретных меловальных установках. От реологических свойств зависят не только микропрофиль получаемого покрытия и степень его выравнивания после нанесения, но во многих случаях и толщина наносимого покрытия, а также прочность адгезионной связи покрытия с бумагой-основой.

Во-вторых, величина вязкости меловального состава является фактором, определяющим его максимальную концентрацию и, следовательно, производительность оборудования, предназначенного для нанесения и сушки пигментных покрытий.

В-третьих, реологические свойства системы определяют расход энергии на проведение процессов растворения полимерных связующих, диспергирования пигментов, гомогенизации покровного состава и его транспортировки по трубопроводам, фильтрации.

Меловальные суспензии на разных стадиях процесса находятся в различных реологических условиях. Смещение компонентов меловальной суспензии, фильтрование, транспортировка к бакам хранения и подача к узлу нанесения осуществляется при невысокой скорости сдвига (от 10 до 10^3 с⁻¹). При этих условиях вязкость соответствует наибольшей ньютоновской.

При нанесении меловальной суспензии с использованием дозирующего стержня, пленочного пресса (при высокой скорости сдвига от 10^3 до 10^6 с⁻¹) или нанесении покрытия с использованием ножевого шабера (при очень высокой скорости сдвига от 10^6 до 10^7 с⁻¹) наблюдается переход к наименьшей ньютоновской вязкости.

Влияние скорости или напряжения сдвига на вязкость необходимо

учитывать и при растворении и перемешивании растворов полимеров со-связующих. Целесообразным является применение растворяющих и перемешивающих устройств, создающих высокие скорости и напряжения сдвига.

Снижение вязкости под влиянием больших напряжений или скоростей сдвига зависит от свойств жидкой системы, поэтому реологические характеристики системы имеют первостепенное значение.

Для оценки реологического поведения меловальных суспензий применяют широкий спектр различных приборов. Но практически все исследователи используют два наиболее распространенных вида: течение между двумя коаксиальными цилиндрами и истечение из капилляра [14].

На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности для контроля вязкости меловальных составов используют вискозиметры Брукфильда, работающие по принципу прибора с коаксиальными цилиндрами, но при отсутствии внешнего цилиндра для упрощения проведения измерений.

6.4. Водоудерживающая способность

Водоудерживающая способность является одной из важнейших характеристик и влияет на эффективность как процесса мелования, так и процесса печати, на такие печатные свойства, как равномерность печати (mottling).

Водоудерживающая способность определяется временем, необходимым для перехода воды из покрытия в бумагу.

Низкая водоудерживающая способность – вода из покровного слоя уходит слишком быстро, вязкость суспензии возрастет до того, как произойдет разравнивание покрытия. Это приведет к формированию недостаточно гладкой поверхности и возникновению дефектов при печати.

Водоудерживающая способность слишком высока, впитывание и сушка покровного слоя затруднена, возникает опасность размазывания меловального покрытия при сушке. Не реализуются механизмы адгезии между покрытием и основой.

Меловальные суспензии с оптимальной водоудерживающей способностью дают более прочное покрытие с меньшей пылимостью, с хорошими печатными

свойствами, поскольку связующие полимеры в большем количестве остаются в покровном слое.

Для определения водоудерживающей способности используют гравиметрический метод AA-GWR (TAPPI T 701 pm-01), основанный на фильтрации под давлением и весовом измерении жидкой фазы, проникающей через мембрану на специальную бумагу.

7. СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕЛОВАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ

Узел (станция) мелования должен обеспечивать дозирование, нанесение и разравнивание жидкой системы с последующим ее отверждением. Для мелования используют отдельно стоящие установки (мелование off-line) или станции мелования, встроенные после сушильной части бумаго/картоноделательной машины (мелование on-line).

В каждом отдельном случае выбор способа нанесения меловального покрытия определяется особенностями как получаемой продукции, так и реологическими свойствами используемой суспензии.

Основные критерии выбора способа нанесения связаны, во-первых, с толщиной наносимого покрытия, во-вторых, со структурой покрытия и, в-третьих, со структурой композиционного материала. Структуры покрытия и композиционного материала могут быть различны в зависимости от числа слоев, которые необходимо нанести, а также от того, на одну или две стороны основы наносятся покрытия.

В соответствии с рассмотренными критериями выбирается принцип нанесения, и намечаются конструктивные особенности оборудования и параметры процесса.

В настоящее время в основном применяют два принципа нанесения меловальной суспензии: дозированное и нанесение с избытком, удаляемым впоследствии с помощью специальных устройств – шаберов (рис. 14).

Для удаления избытка меловальной пасты применяются различные

Пленочное и шаберное мелование

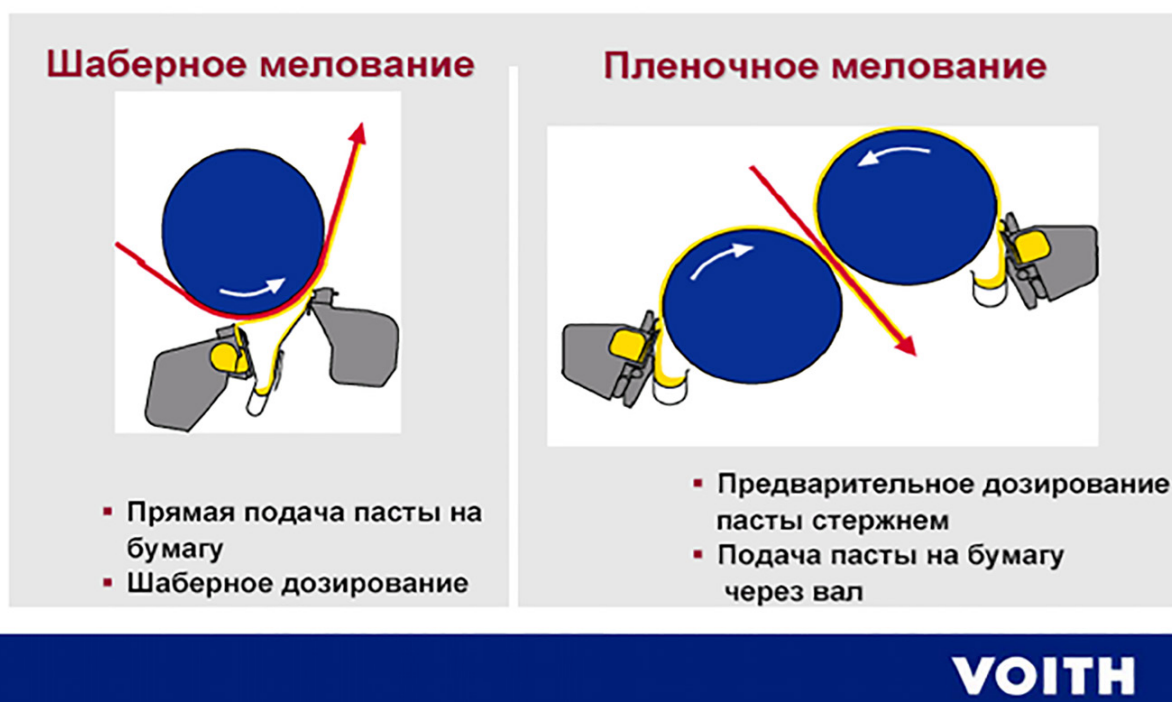


Рис. 14. Принципы нанесения меловальной суспензии: дозированное (пленочное мелование) и нанесение с избытком (шаберное мелование)

решения, некоторые из которых (воздушный шабер) обеспечивают равномерность Ртолщины покрытия, в то время как другие (ножевой шабер) – равномерность толщины мелованного материала.

Дозированное нанесение осуществляют непосредственно на бумагу или на промежуточное рабочее тело. Толщину покрытия можно регулировать за счет дозированного истечения, дозированной подачи или уноса жидкости движущейся поверхностью.

Неравномерность толщины бумаги/картона, шероховатость поверхности, неравномерное смачивание поверхности приводят к целесообразности использования промежуточного рабочего тела. Чаще всего применяют различные валики и дозирующие стержни с заданной геометрией поверхности.

В табл.8 приведены основные характеристики наиболее распространенных типов устройств для нанесения меловальных покрытий.

Таблица 8 – Основные характеристики устройств для нанесения меловальных покрытий*

Тип наносящего устройства	Свойства меловальной суспензии		Масса покрытия, г/м ²	Скорость нанесения, м/мин
	концентрация, %	вязкость, Брукфильд 100 с ⁻¹ , мПа·с		
Пленочный пресс	60 – 70	500 – 1200	3 – 15	100 – 2000
Шаберное нанесение: - дозирующий стержень	50 – 75	100 – 1200	5 – 15	400 – 1500
- с затопленным зазором	50 – 60	400 – 3000	4 – 20	350 – 1250
- с фонтанирующим шабером	50 – 60	1000 – 3000	4 – 20	До 1200
- Билл-Блейд	50 – 60	500 – 1000	10 – 12	450 – 1000
- гибкое лезвие	60 – 66	500 – 2000	10 – 25	350 – 1500
- жесткое лезвие	60 – 66	500 – 2000	6 – 15	350 – 1500
- воздушный нож	35 – 45	100 – 250	5 – 30	До 500
Спысковое нанесение	60 – 65	500 – 1500	5 – 20	До 1200
Струйное нанесение	60 – 70	500 – 1500	5 – 20	До 1200

*По материалам фирм «VOITH», «OMYA»

7.1. Пленочный пресс

Пленочный пресс (рис.15) предназначен для поверхностной проклейки, пигментирования и мелования бумаги и картона.

Нанесение покровной массы осуществляется путем формирования на поверхности вала пленочного пресса жидкой пленки заданной толщины, которая затем переносится на бумагу, находящуюся в зазоре между валами.

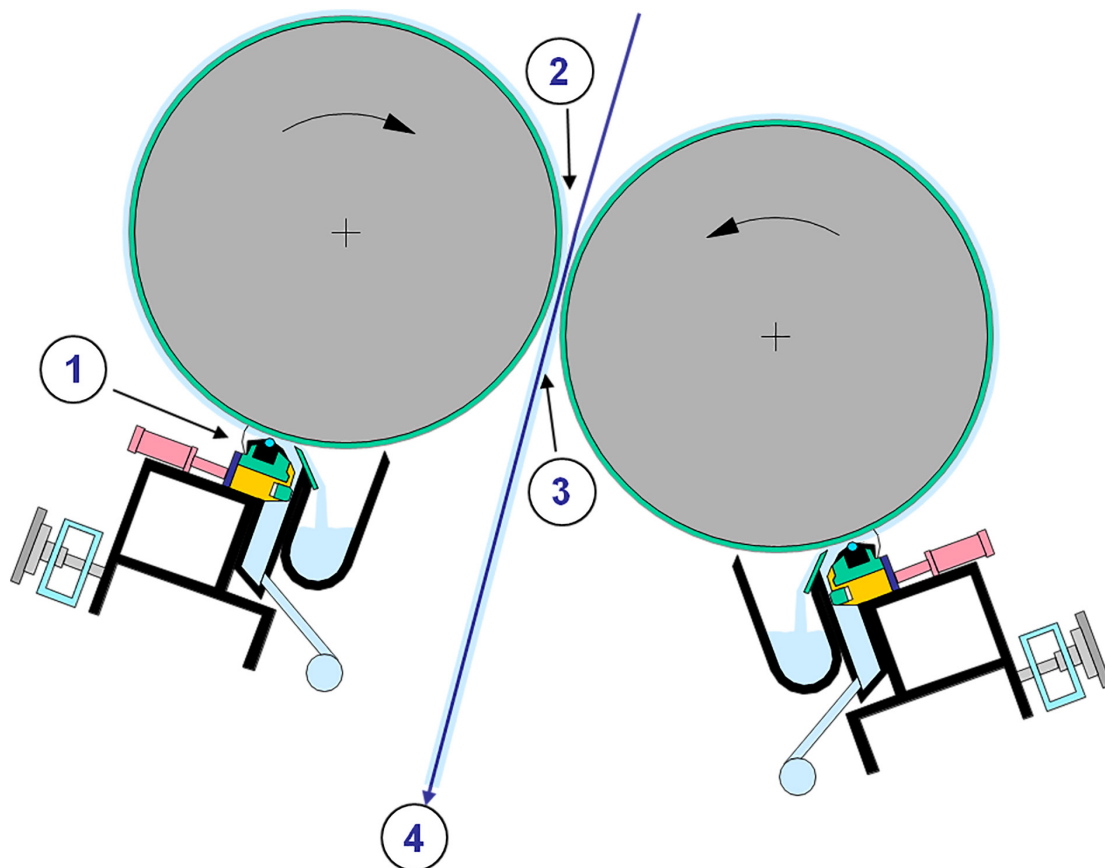


Рис. 15. Пленочный пресс: 1 – дозирующее устройство; 2 – перенос жидкой «пленки» на бумагу; 3 – бумага с покрытием 4 – подача на сушку (по материалам фирмы «BASF»)

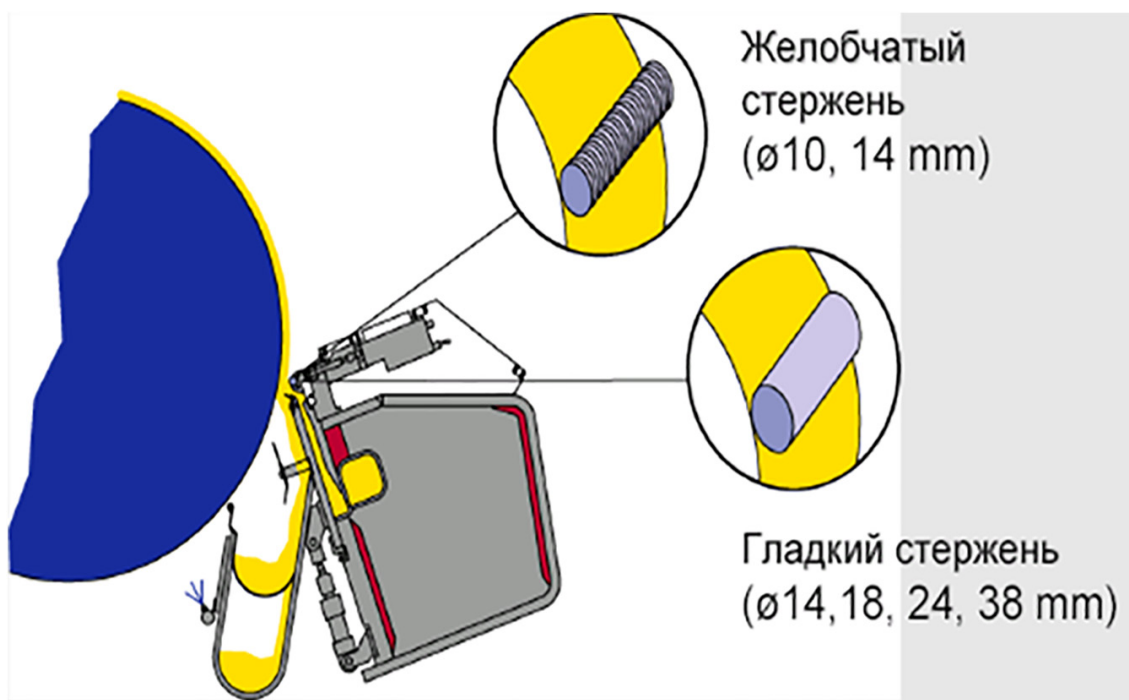


Рис. 16. Дозирующие стержни

Толщина жидкой пленки определяется диаметром и профилем желобчатого стержня (рис. 16).

Основные достоинства пленочного прессы:

- широкий диапазон скоростей от 100 до 2000 м/мин;
- возможность нанесения покровной массы от 0,05 г/м² (проклейка) до 15 г/м² (мелование) на каждую сторону;
- возможность использования покровных композиций с высоким содержанием сухих веществ и различными реологическими свойствами;
- уменьшение проникновения покровного состава в глубину листа.

Наносимая композиция остается больше на поверхности в виде однородной пленки.

7.2. Нанесение меловальных покрытий при помощи шаберов

Шаберный способ нанесения меловальных покрытий основан на удалении с поверхности бумаги избытка покровной массы при помощи шабера. Перед шаберным устройством меловальная суспензия в избытке наносится на бумажное полотно, проходящее через валиковую систему или через ванну с покровной смесью (рис. 17).

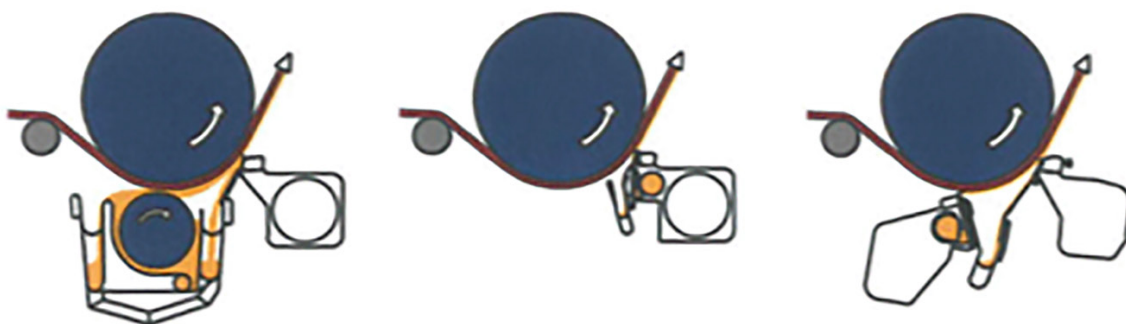


Рис. 17. Способы подачи меловальной суспензии на полотно бумаги/картона перед шабером: а – валиком; б – короткой зоной; в – струйное

Шаберные устройства позволяют наносить покрытия при скорости бумажного полотна до 2000 м/мин. В точке контакта шабера с бумагой бумажное полотно чаще всего находится на опорной поверхности (обычно на опорном валу), что позволяет, меняя силу прижима шабера, варьировать массу наносимого покрытия.

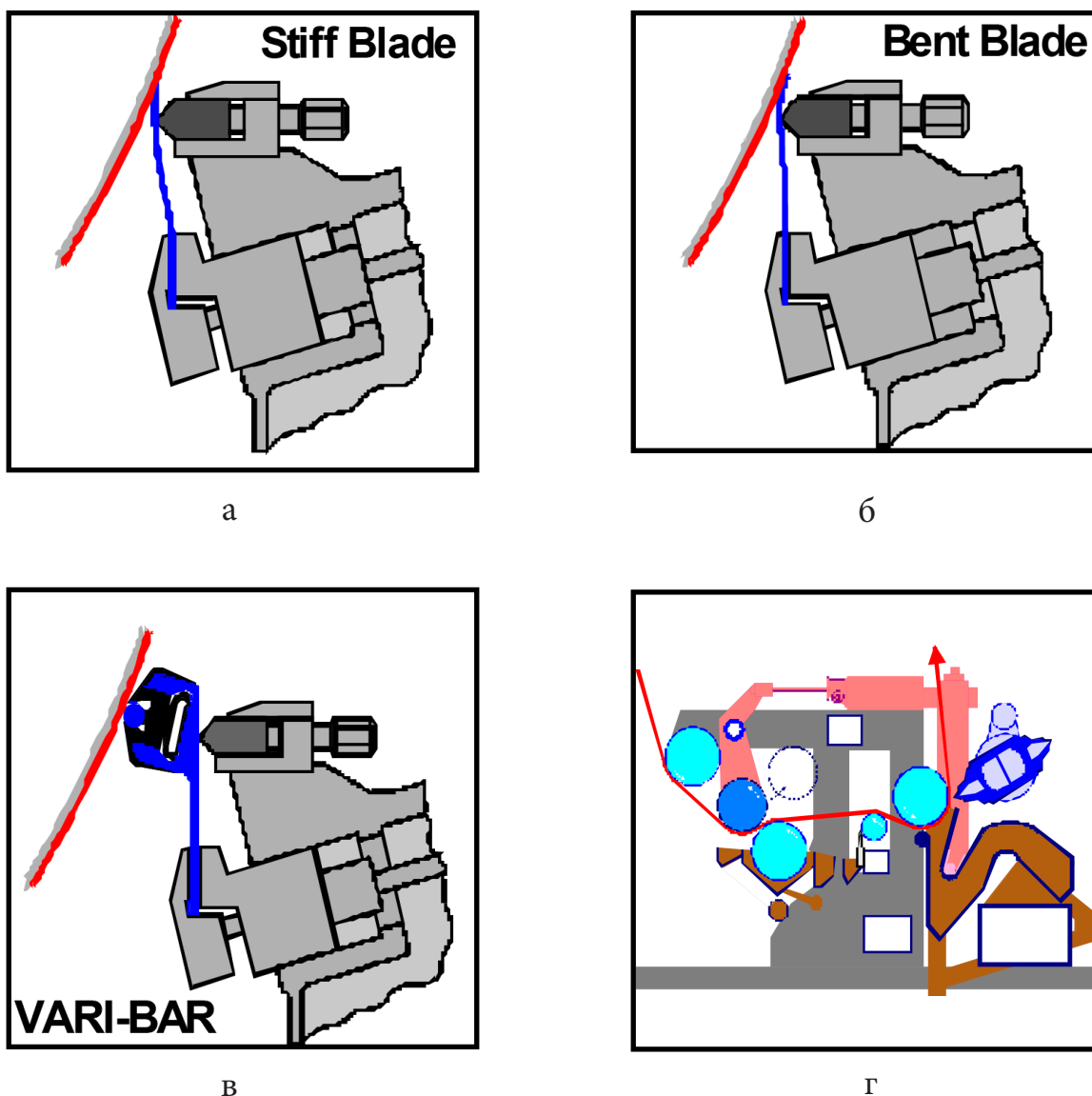


Рис. 18. Различные виды шаберов: а – ножевой (лезвие) жесткий; б – ножевой (лезвие) гибкий; в – вращающийся стержень; г – воздушный

При использовании шаберных систем осуществляются такие основные процессы, как выравнивание (разравнивание) покрытия, частичное вдавливание меловальной суспензии в капиллярно-пористую структуру бумаги или картона, удаление избытка покровной массы с поверхности бумаги. Шаберные устройства должны обеспечивать равномерность толщины композиционного материала или покрытия.

Существует несколько типов шаберов: ножевой (лезвие) – жесткий и гибкий, вращающийся стержень, воздушный (рис. 18).

Жесткий ножевой шабер представляет собой твердую пластину из стали

или полимерного композита. **Гибкий ножевой шабер** – тонкую гибкую пластину. Меняя положение шабера, его расстояние от полотна бумаги и угол наклона, можно регулировать толщину наносимого покрытия.

Принцип работы **воздушного шабера** заключается в удалении избытка покровной массы с полотна бумаги под действием струи воздуха, выходящей из щелевого сопла. Основными параметрами, определяющими работу воздушного шабера (в частности, массу наносимого покрытия), являются: величина давления воздуха; ширина воздушной щели сопла; расстояние между воздушной щелью сопла и полотном бумаги; величина угла между направлением воздушного потока и полотном бумаги.

При использовании жесткого или гибкого лезвия формируется гладкое, но имеющее неравномерную толщину покрытие (см. рис. 19).

При использовании вращающегося стержня формируется контурное меловальное покрытие со средней кроющей способностью (см. рис. 19).

При использовании шаберов, принцип действия которых основан на взаимодействии покровного слоя со струей воздуха, выходящий после шаберного устройства материал имеет на поверхности равномерный слой покровной массы, повторяющий все неровности поверхности бумаги-основы (см. рис. 19).



Рис. 19. Влияние способа нанесения на профиль и гладкость меловального покрытия

Недостатком всех систем с неподвижным ножевым шабером, как жестким, так и гибким, является возможность образования царапин на поверхности меловального покрытия. Они возникают вследствие образования в зоне контакта шабера с поверхностью бумаги скопления локальных загрязнений – волокон, загрязнений или частиц пигмента.

Этого недостатка лишены системы, в которых используется вращающийся шабер (роль-ракель). Он представляет собой хромированный стержень обычно диаметром 10 мм, вращающийся навстречу движению бумажного полотна. Гладким вращающимся шабером можно наносить покрытия массой (по сухому веществу) до 9 г/м². Увеличение массы покрытия до 12 – 15 г/м² может быть достигнуто при использовании гравированного вращающегося стержня. При этом, однако, необходимы определенные реологические свойства меловальной суспензии.

Недостатком системы с вращающимся шабером является зависимость массы наносимого покрытия не только от реологических свойств покровной массы и гладкости поверхности бумаги или картона, но и от равномерности движения бумажного полотна.

Эти недостатки можно устранить при переходе к комбинированным системам, сочетающим вращающийся и гибкий шабер при многослойном меловании.

Основными недостатками воздушного ножа являются возможность использования только низкоконцентрированных, 35 – 40 %, с низкой вязкостью меловальных суспензий, низкая скорость нанесения покрытия, низкая гладкость и глянец покрытия.

7.3. Спрысковой метод нанесения меловального покрытия

Фирма Metso Paper разработала способ нанесения покровного состава на бумажное полотно, получивший название спрысковое мелование (Опти Спрей). Пуск первой машины состоялся в феврале 2003 г. (рис.20). Узел нанесения установки «Опти Спрей» состоит из ряда сопел, наносящих равномерный слой меловальной пасты методом ее распыления одновременно на обе стороны бумажного полотна бесконтактным способом (рис.21).



Рис. 20. Установка спрыскового мелования «Опти Спрей» (по материалам фирмы «Metso Paper»)

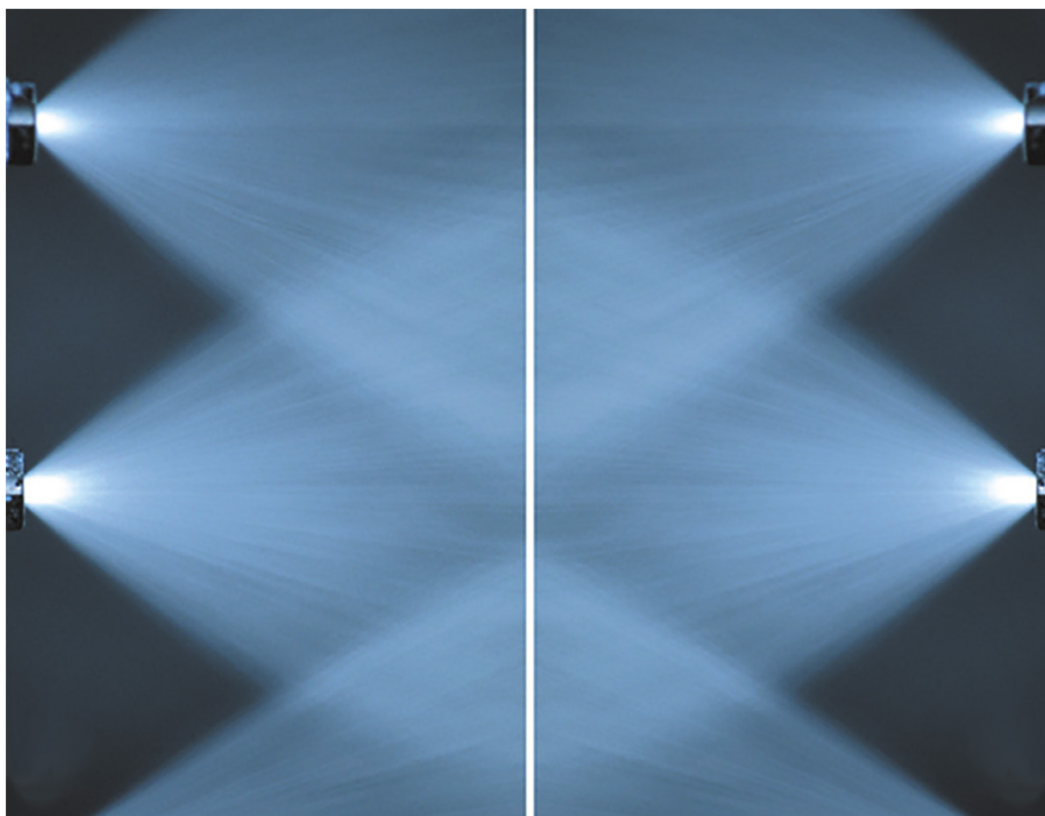


Рис. 21. Спрысковое мелование (по материалам фирмы «Metso Paper»)

Особенность спрыскового мелования заключается в том, что покровный слой одинаковой толщины повторяет контуры полотна-основы, обеспечивая высокую кроющую способность. Для обеспечения требуемых показателей гладкости используется мягкое каландрирование бумаги.

Американская фирма Dryad Technology Inc предлагает технологию мелования, где сочетается процесс нанесения покровного слоя под давлением через спрыски с последующим разравниванием покровной пасты с помощью специального шабера «воздушной щетки» с легким прижимом к полотну или пары валиков. В результате получается мелованное полотно, не уступающее по гладкости бумаге, мелованной ножевым шаберным устройством, но с высокопористой структурой покрытия, пригодной для струйной печати.

Концентрация суспензии для спрыскового мелования составляет 55 – 63 %, масса покрытия до 30 г/м², скорость мелования до 2000 м/мин.

7.4. Шторное (струйное) мелование

Шторное, или струйное (curtain coater) нанесение обеспечивает идеальное качество мелования. Меловальная суспензия подается из дозирующего устройства

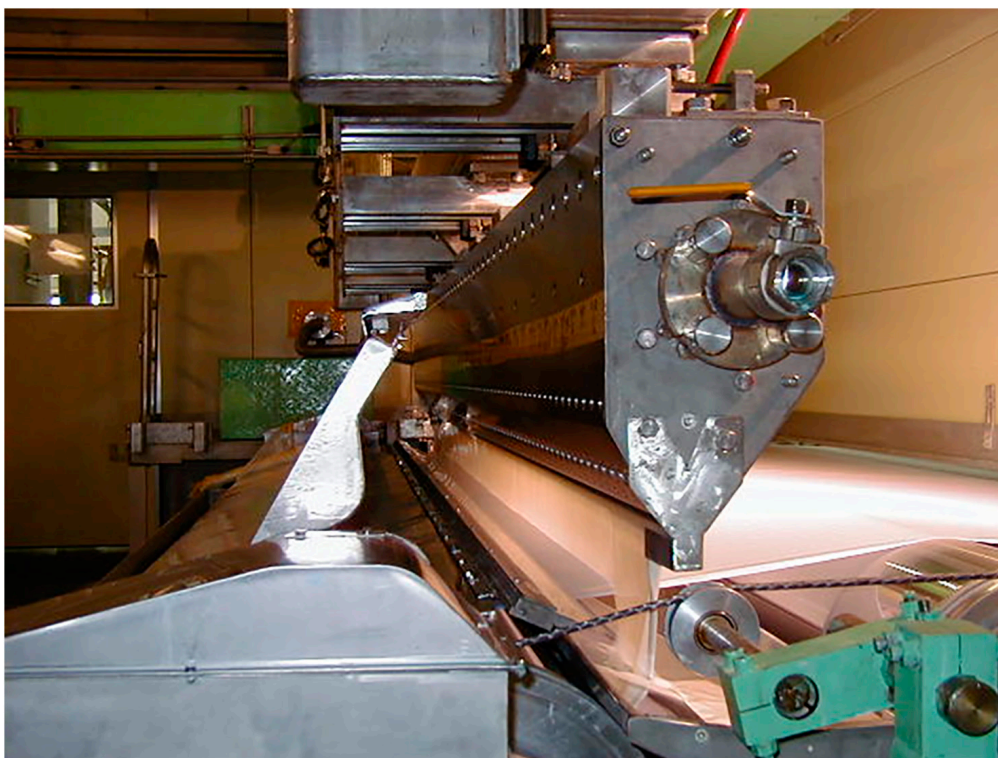


Рис.22. Шторное (струйное) мелование

на полотно бумаги или картона в виде равномерного потока. Это обеспечивает наилучшее распределение по ширине полотна, формирование контурного покрытия с высокой кроющей способностью и, одновременно, с высокой гладкостью.

8. СУШКА МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ/КАРТОНА

После нанесения на бумагу меловальной суспензии дисперсионную среду – воду удаляют путем испарения, при котором необходимо обеспечить интенсивный теплообмен между материалом и окружающей средой. Механизм теплообмена может быть различен: за счет контакта материала с нагревающей поверхностью, вынужденной конвекцией, свободной конвекцией и лучеиспусканием.

Основной особенностью процессов сушки мелованной бумаги/картона является то, что именно при этих процессах идет формирование надмолекулярной структуры получаемого композиционного материала, меняется физическое (релаксационное) состояние его полимерных компонентов, возникают адгезионные связи между ними. При переходе полимера из вязкотекучего в высокоэластическое, а затем в стеклообразное состояние характер и размер надмолекулярных образований обуславливаются в значительной степени кинетикой этого перехода, с которой связаны и кинетика кристаллизации полимера, и кинетика релаксационных процессов. Чем мягче условия сушки и больше ее продолжительность, тем более равномерно и полно происходит релаксация внутренних напряжений. В результате структура получаемых композиционных материалов во многом определяется кинетикой теплообмена на этих заключительных стадиях процесса мелования.

Осуществление сушки в процессе мелования бумаги имеет ряд особенностей, которые связаны прежде всего с тем, что нанесение покрытий ведется с использованием вязкотекучих систем, часто обладающих липкостью. Тем самым возникают ограничения в применении контактной сушки. Наиболее подходящими являются методы конвективной и радиационной сушки. Контактная сушка используется, если необходимо, в процессе «досушки».

На современных меловальных установках как on-line, так и off-line используется сушка инфракрасными лучами и воздушная сушка горячим воздухом.

9. КАЛАНДРИРОВАНИЕ МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ/КАРТОНА

Каландрирование (от франц. *calandrer* – прокатывать, лощить), процесс обработки бумаги, картона для выравнивания толщины, увеличения плотности, повышения гладкости поверхности или создания фактуры (тиснения рисунка, узора и др.). Обработку осуществляют на специальном оборудовании – каландре, представляющем собой пресс с горизонтально расположенными один над другим валами (от 2 до 20), между которыми пропускается обрабатываемый материал (рис. 23).

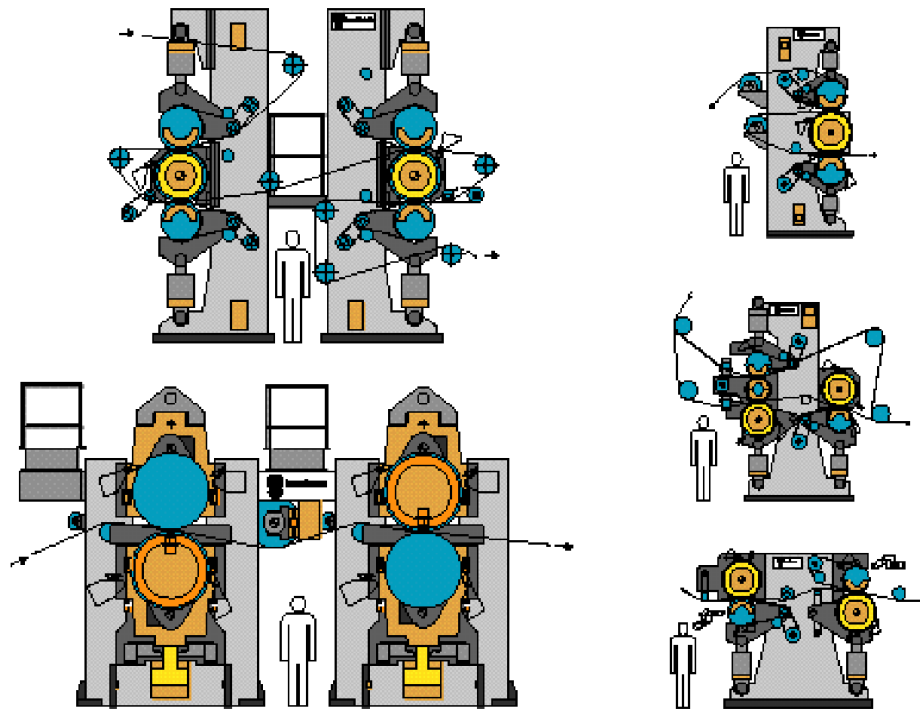
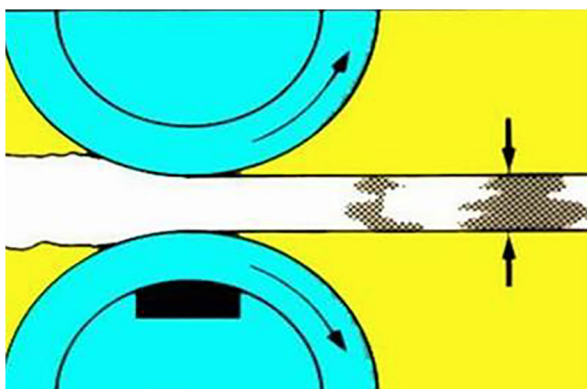


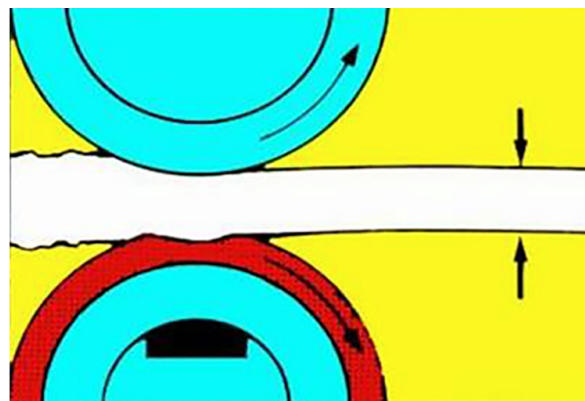
Рис. 23. Принципиальные схемы каландров

При производстве мелованной бумаги или картона каландрированию подвергается как основа на машинных каландрах, установленных в конце сушильной части бумагоделательной машины, так и мелованный материал. Для получения глянцевої мелованной бумаги или картона их обрабатывают на суперкалдрах, для получения матовой мелованной поверхности проводят обработку на мягких каландрах.

При суперкаландрировании, в основном, улучшаются такие свойства покрытия, как гладкость, глянец, впитываемость печатной краски. В процессе мягкого



Суперкаландр



Мягкий каландр

Рис. 24. Схемы работы каландра

каландрирования улучшаются не только вышеперечисленные свойства, но также осуществляется профилирование полотна по толщине, обеспечивается равномерная плотность, необходимая шероховатость и пористость полотна картона без существенного снижения его пухлости. В связи с этим в настоящее время часто для получения даже глянцевой мелованной бумаги или картона проводят каландрирование, используя мягкий каландр (рис. 24).

Основные элементы мягкого каландра:

- мягкий вал с полимерным покрытием и с регулируемым прогибом, термовал, расправляющий вал;
- вал с регулируемым прогибом SymCD и термовал являются главными валами, создающими захват;
- захват закрывается и открывается при помощи нагрузочных цилиндров, которые прижимают нижний вал к верхнему валу с силой, необходимой для обеспечения заданной линейной нагрузки;
- вал с регулируемым прогибом SymCD обеспечивает необходимый профиль по толщине, равномерную плотность, шероховатость и глянец в поперечном направлении;
- вал с регулируемым прогибом SymCD имеет нагрузочные элементы по всей ширине полотна; каждый элемент создает отдельную зону; нагрузка в каждой зоне регулируется.

10. НАКАТ

Этот узел должен обеспечивать равномерную, плотную намотку рулона без перекоса кромок, непрерывный съём рулонов, а в необходимых случаях – снятие зарядов статического электричества. Это необходимо для резки бумаги, транспортировки, хранения и переработки. Рулоны слабо и неравномерно намотанной бумаги теряют свою цилиндрическую форму, что вызывает обрывы при ее переработке, а в слишком туго намотанных рулонах возникают внутренние напряжения, которые также влекут частые обрывы бумаги при дальнейшей переработке.

Обеспечение плотной намотки рулонов в данном случае является сложной задачей. Это обусловлено значительным изменением упруго-релаксационных свойств бумаги при нанесении на нее покрытий, а также эффектом кромок. Центрирование бумажного полотна, его разравнивание, выравнивание кромок и т.д. осуществляется с помощью систем валиков: так называемые правильные валики, разравнивающие или расширительные ролики, центрирующие ролики. аналогично тому, как это делается при подготовке бумаги-основы перед нанесением меловального покрытия.

По принципу наматывания бумаги различают два типа наката: осевой (центральный) и периферический (барабанный).

Осевые накаты требуют ручной заправки и поэтому могут применяться только на тихоходных машинах со скоростью 180 – 200 м/мин.

Периферический накат применяется во всех современных скоростных и широких бумагоделательных машинах. Основным достоинством является возможность равномерной и плотной намотки практически при любой скорости и ширине машины. Периферический накат создает возможность быстрой воздушной или канатиковой заправки бумаги. Для непрерывного съема рулонов применяется устройство, аналогичное применяемым в узле подачи (например, система «летучей склейки»).

Перед накатом осуществляется автоматический контроль качества готовой продукции. В настоящее время на современных предприятиях ЦБП контроль качества готовой мелованной продукции осуществляется за счет использования

автоматического контроля, например, системы «Damatik», которая обеспечивает измерение свойств выпускаемой продукции (масса 1 м², белизна, влажность, удержание наполнителя и т.д.) непосредственно в ходе ее изготовления (on-line), и измерения параметров, контролируемых в лаборатории готовой продукции. Готовая мелованная бумага направляется на резку, сортирование и упаковку.

11. РЕЗКА И УПАКОВКА

11.1. Резка мелованной бумаги и картона

Рулоны с наката БДМ/КДМ поступают на продольно-резательный станок (ПРС), который состоит из: раската, оснащенного устройствами бокового перемещения – сталкивателями; привода раската; режущей части, оснащенной ножевыми аппаратами; заправочным устройством; бумаговедущими валиками; устройствами правки полотна, включающих валики; намотки, включающей заправочные устройства, прижимной валик, гильзозажимы; несущие валы с приводами; спускное устройство и сталкиватель (рис. 25,26).

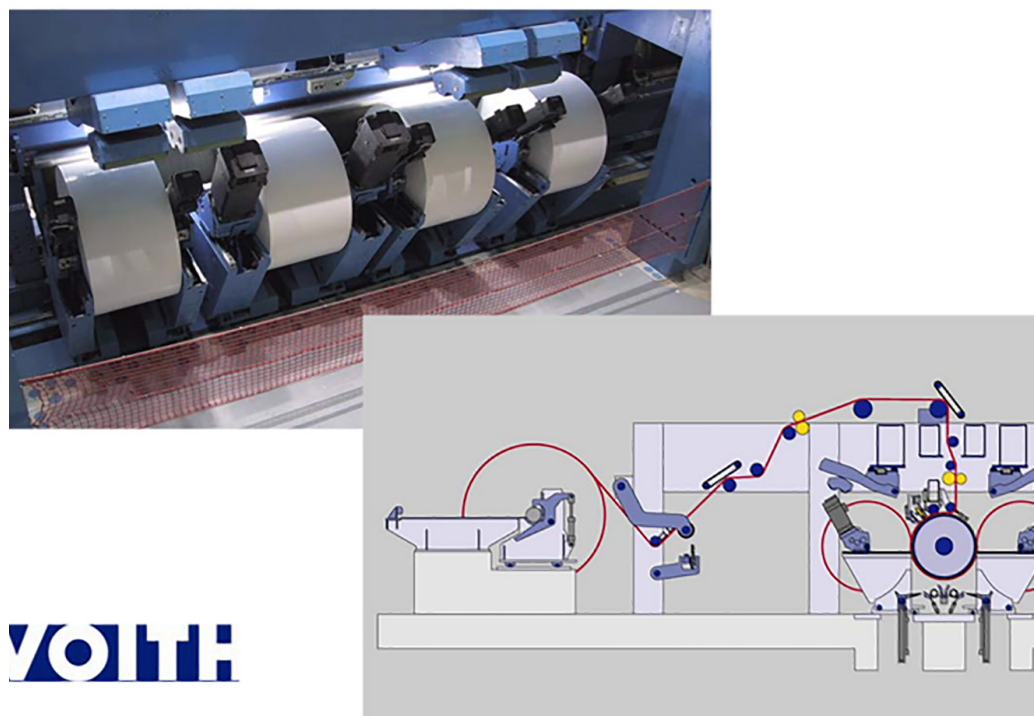


Рис. 25. ПРС с несущим валом VariFlex™

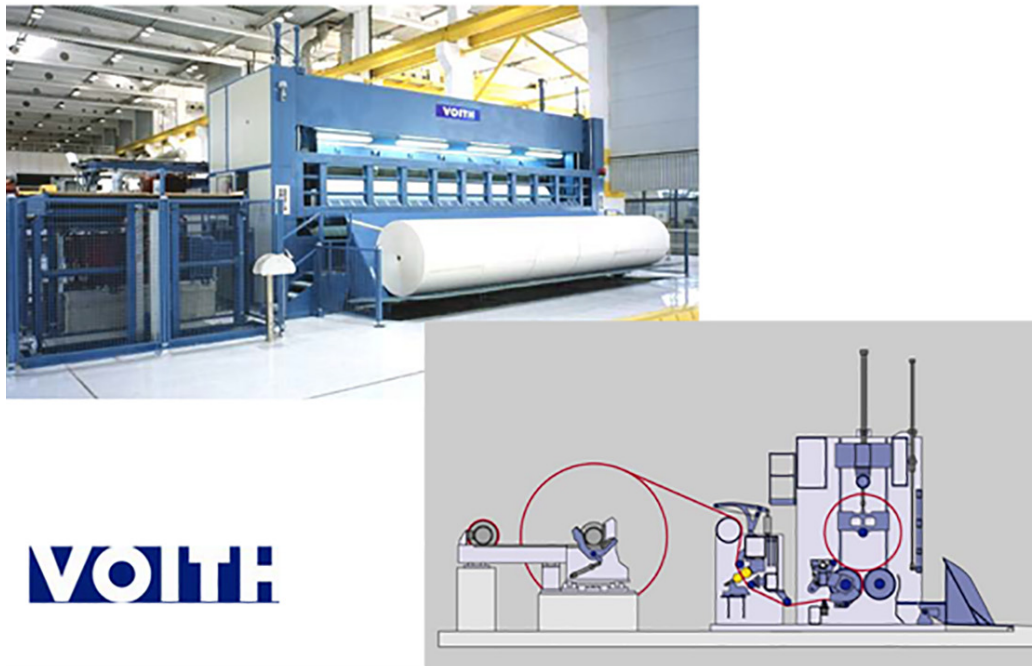


Рис. 26. ПРС с опорным валом VariPlus™

11.2. Упаковка бумаги и картона

Рулоны поступают на транспортно-упаковочную линию, где осуществляются различные виды упаковки готовой продукции по требованию заказчика.

Рулоны последовательно проходят следующие операции:

- по транспортерам подаются к толкателю;
- толкателем подаются на весы для взвешивания. Информация со штрих-кодовых этикеток считывается в базу данных упаковочной станции;
- поступают на определитель диаметра и центрователь. Данные диаметра рулона необходимы для считывания длины упаковочной бумаги;
- поступают на вспомогательную заворачивающую станцию, где при необходимости рулоны заворачиваются в бумагу с полиэтиленом;
- подаются на основную заворачивающую станцию, где рулоны упаковываются в упаковочную бумагу. Количество слоев бумаги

задается программой упаковочной станции;

- поступают на станцию приклеивания этикеток;
- подаются на кромкозагибочную станцию, где вкладываются внутренние круги;
- после загибки кромок упаковки рулоны подаются на пресс, где приклеивается наружный круг;
- после упаковки рулоны на лифте опускаются на склад и по транспортерам подаются на приемку, откуда забираются погрузчиком с боковыми захватами.

Упакованная мелованная бумага/картон направляется потребителю для дальнейшей переработки.

Библиографический список

1. Key Statistics, 2019 / Confederation of European Paper Industries (CEPI). – Brussels. – 2020. – 31 p.
2. Forest Products. Annual Market Review 2019-2020 /аналитический отчет ЕЭК ООН/ФАО. – Нью-Йорк и Женева. – 2016. – 81с.
3. Статистика. ЦБК-экспресс . – М.: ООО «Редакция журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон». – 2016. – № 2. – 6 с.
4. ICFPA Sustainability Progress Report / International Council of Forest and Paper Associations, 2015. – 50 p.
5. Мировые лидеры по выпуску мелованной бумаги [Электронный ресурс] // ЛесОнлайн.ру. – Режим доступа: <https://www.lesonline.ru/>
6. Российский рынок бумаги для печати. Состояние, тенденции и перспективы развития / Отраслевой доклад // Федеральное агентство по печати и массовым коммуникациям. – М, 2012. – 114 с.
7. Key Statistics, 2016 / Confederation of European Paper Industries (CEPI). – Brussels. – 2017. – 37 p.
8. Упаковка пищевых продуктов / пер. с англ. под научн. ред. Л.Г. Махотиной – СПб.: Профессия, 2008 – 416 с.
9. Махотина, Л.Г. Современные тенденции в технологии бумаги для печати / Махотина Л.Г. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2008. – № 3 . – С. 52-55.
10. CEPI Sustainability report / CEPI. – 2005. – 36 p.
11. Brander, J. Surface application of paper chemicals / J. Brander, I. Thorn // Blackie Academic & professional. – London.– 1997. – 263 p.
12. Махотина, Л.Г. Научные основы создания многослойных целлюлозных композиционных материалов для высококачественной упаковки: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Махотина Людмила Герцевна. – СПб., 2009. – 283 с.
13. Аким, Э.Л. Тароупаковочные виды бумаги и картона/Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина // Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т.П. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Политехника. – 2006. – С. 219 – 245; С. 279 – 284.

14. Lehtinen, E. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper / E. Lehtinen // Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI. – 2000. – 810 p.
15. Бондарев, А.И. Производство бумаги и картона с покрытием / А.И. Бондарев. – М.: Лесная промышленность. – 2007. – 192 с.
16. Oittinen, P. Printing / Pirkko Oittinen, Hannu Saarelma, Finland: Finnish paper Engineers' Association and TAPPI. – 1998. – 298 p.
17. Аким, Э.Л. Обработка бумаги [Текст] / Э.Л. Аким. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 232 с.
- 18 Аким, Э.Л. Технология обработки бумаги и картона / Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина // Технология целлюлозно-бумажного производства В 3 т. Т.II. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. – СПб.: Политехника. –2005. – С. 303-351.
19. Burri, P. Новейшие достижения в технологии мелования / P. Burri, F. Rieben // OMYA seminar developmens. – СПб. – 2005. – 19 p.
20. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 657с.
21. F. Wolfgang Tegethoff. Calcium Carbonate: From the cretaceous period into the 21 century. – Berlin: Birkhauser Verlag, 2002. Vol. 1-2.
22. Еркова, Л.Н Латексы / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик. – Л.: Химия, 1983. – 224 с.
23. Технология переработки латексов / Д.П. Трофимовича, В.А. Берестнева. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 372 с.
24. Махотина, Л.Г. Технология тароупаковочных видов бумаги и картона: учебное пособие / Л.Г. Махотина, Э.Л. Аким / СПбГТУРП СПб., 2004. – 112 с.
25. Махотина, Л.Г. Технология целлюлозных композиционных материалов: учебно-методическое пособие / Л. Г. Махотина, А. Г. Кузнецов, Д. Ю. Уварова/ ВШТЭ СПбГУПТД. Спб - 2020. – 55 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕХНОЛОГИЯ МЕЛОВАНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	10
2. ПИГМЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МЕЛОВАНИИ БУМАГИ И КАРТОНА.....	14
2.1. Карбонат кальция	17
2.2. Каолин	24
2.3. Кальцинированный каолин	26
2.4. Тальк.....	27
2.5. Диоксид титана	28
3. ПОЛИМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ МЕЛОВАНИИ БУМАГИ И КАРТОНА	29
3.1. Латексы	30
3.2. Водорастворимые полимеры	36
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ.....	40
4.1. Диспергаторы	41
4.2. Пластификаторы	42
4.3. Сшивающие агенты	43
4.4. Пеногасители и антивспениватели	43
4.5. Флюоресцентные оптические отбеливатели, красители	44
4.6. Антисептики (биоциды)	45
4.7. Вещества, повышающие лоск	45
5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕЛОВАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ.....	45
5.1. Стадии приготовления меловальной суспензии	46
6. СВОЙСТВА МЕЛОВАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ	47
6.1. Концентрация	48
6.2. Значение рН	48
6.3. Реологические свойства, вязкость	48
6.4. Водоудерживающая способность.....	54

7. СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МЕЛОВАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ	55
7.1. Пленочный пресс	57
7.2. Нанесение меловальных покрытий при помощи шаберов	59
7.3. Спрысковой метод нанесения меловального покрытия	62
7.4. Шторное (струйное) мелование.....	64
8. СУШКА МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ/КАРТОНА	65
9. КАЛАНДРИРОВАНИЕ МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ/КАРТОНА.....	66
10. НАКАТ	68
11. РЕЗКА И УПАКОВКА	69
11.1. Резка мелованной бумаги и картона.....	69
11.2. Упаковка бумаги и картона	70
Библиографический список	72

Учебное издание

Махотина Людмила Герцевна

**Технология целлюлозных композиционных
материалов. современные тенденции в технологии
мелованных видов бумаги и картона**

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2021 г., поз.9

Подписано к печати 04.03.21.

Формат 60x84/16.

Бумага тип № 1.

Печать офсетная.

Печ.л. 4,75.

Уч.-изд. л. 4,75.

Тираж 30 экз.

Изд. № 9.

Цена «С».

Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,

198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.