



УДК 676.274

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.4.147

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ МЕЛОВАНИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Ю.А. Князева, асп., мл. науч. сотр.

Л.Г. Махотина, д-р техн. наук, проф.

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, С.-Петербург, Россия, 198095; e-mail: lusi_makhotina@mail.ru, yuhuh@yandex.ru

Мелованные виды бумаги и картона получают путем нанесения на основу меловальной суспензии, в композицию которой входят пигменты, полимеры-связующие и технологические добавки. На изменение физико-механических и прочностных свойств как всего материала, так и покрытия оказывают влияние полимеры-связующие. На российском рынке в качестве связующих при меловании бумаги и картона используют в основном импортные латексы (дисперсии). В то же время укрепляются позиции российских производителей синтетических дисперсий, которые прочно завоевывают рынок лакокрасочной промышленности. Целью данной работы является исследование возможности использования синтетических дисперсий российского производства в качестве связующих при меловании бумаги. В работе рассматривается влияние мономерного состава, природы эмульгирующей системы и функциональных мономеров, используемых при синтезе стирол-акриловых дисперсий, на физико-механические, печатные и оптические свойства чистоцеллюлозной мелованной бумаги. Меловальное покрытие наносили на универсальной пилотной установке с помощью шабер-жесткого лезвия. Исследования образцов мелованной бумаги проводили в соответствии с международными стандартами ИСО. Наилучшие показатели по требуемым свойствам для чистоцеллюлозной мелованной бумаги наблюдаются у образцов, для которых в качестве связующих использовали дисперсии с температурой стеклования 0 °С, двойной системой (анионного и неионогенного) эмульгаторов и функциональных мономеров с амино-, силоксановыми группами. Результаты показывают возможность разработки рецептуры стирол-акрилатных дисперсий, обеспечивающих показатели качества мелованной бумаги на том же уровне, который достигается при использовании импортных дисперсий.

Ключевые слова: мелованная бумага, синтетические дисперсии, стирол-акрилатная дисперсия, латекс, показатели качества, прочность поверхности.

Введение

В настоящее время мировой суммарный объем производства бумаги и картона превышает 400 млн т/год [2]. По данным «Pulp and Paper product

сouncil» объем рынка белых видов бумаги в 2012 г. составил 94,3 млн т. Мировой рынок мелованных видов бумаги и картона в 2000 г. оценивался в 42,87 млн т, в 2011 г. – в 43,25 млн т, из них спрос на мелованные чистоцеллюлозные виды бумаги (МЧЦБ) составлял около 25 млн т [7]. В России с 2002 г. по 2011 г. объем потребления МЧЦБ увеличился в 4 раза [8]. Согласно анализу консалтинговой фирмы «POYRY», в России в 2016 г. объем рынка мелованных видов бумаги составит около 250 тыс. т, в 2014–2016 гг. средний темп роста спроса на МЧЦБ будет на уровне 4,6 % [13].

Мелованные виды бумаги и картона получают путем нанесения меловальной суспензии на основу для повышения оптических, печатных и физико-механических свойств [10]. В композицию меловальной суспензии входят пигменты, полимеры-связующие и технологические добавки.

На изменение физико-механических и прочностных свойств в процессе мелования бумаги-основы (как всего материала, так и покрытия) в основном оказывают влияние полимеры-связующие [11]. На российском рынке в качестве связующих при меловании бумаги используются импортные латексы (дисперсии). В то же время укрепляются позиции российских производителей синтетических дисперсий, которые прочно завоевывают эту нишу на рынке лакокрасочной продукции.

Цель данной работы – исследование возможности использования синтетических дисперсий российского производства в качестве связующих при меловании бумаги и картона.

Методическая часть

Для получения образцов мелованной продукции использовали универсальную установку фирмы «Sumet-Messtechnik» [6]. Регулирование технологических параметров системы нанесения покрытия, воздушной и инфракрасной сушки позволяет в лабораторных условиях имитировать промышленные технологии мелования [12].

Для нанесения покрытия готовили меловальные суспензии по рецептуре, применяемой в настоящее время при двухслойном меловании чистоцеллюлозной бумаги. Покрытие наносили на бумагу-основу массой 80 г/м² с помощью шабера-жесткого лезвия.

Для исследования физико-механических, печатных и оптических свойств мелованной продукции использовали стандартные неразрушающие и разрушающие методы испытания бумажной продукции. Исследования проводили в соответствии с международными стандартами ИСО.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Одними из важнейших показателей качества мелованных видов бумаги, которые зависят от выбора связующего, являются прочность поверхности на выщипывание; глянец, или лоск; модуль упругости; сопротивление продавливанию [9].

При исследовании печатных и физико-механических свойств мелованной бумаги (рис. 1, 2), где в качестве связующего использовали российские латексы, применяемые в лакокрасочной промышленности, установлено, что показатели прочности поверхности на выщипывание не достигают уровня, обеспечиваемого импортными стирол-акриловыми дисперсиями [1]. Значения таких показателей, как лоск, модуль упругости и сопротивление продавливанию, приближаются к показателям качества мелованной бумаги, полученной при использовании импортного латекса.

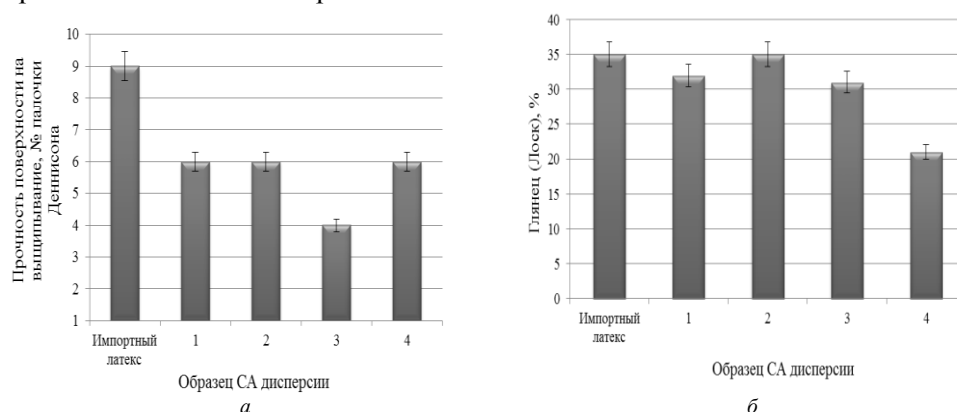


Рис. 1. Гистограммы зависимости печатных свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от используемого образца стирол-акриловых дисперсий: *a* – прочность поверхности на выщипывание, № палочки; *б* – глянец по TAPPI T480 (лоск), %

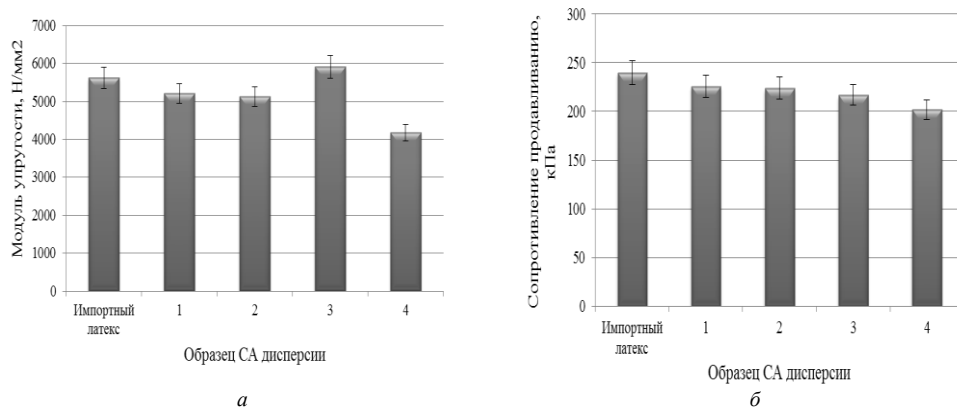


Рис. 2. Гистограммы зависимости физико-механических свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от используемого образца стирол-акриловых дисперсий: *a* – модуль упругости, Н/мм²; *б* – сопротивление продавливанию, кПа

Известно, что основные свойства полимеров (температура стеклования $T_{ст}$, минимальная температура пленкообразования), определяющие физико-механические и печатные свойства покрытий на их основе, в большей степени зависят от структуры основной и боковых цепей полимерной макромолекулы, от вида и количества функционального мономера и эмульгатора [4]. В связи с этим было исследовано влияние мономерного состава дисперсий на показатели качества мелованной бумаги.

Для исследования на российской фирме, являющейся ведущим производителем синтетических дисперсий, были синтезированы стирол-акрилатные дисперсии, которые отличались соотношением мономеров. В результате синтеза были получены дисперсии с различной температурой стеклования сополимера.

Известно, что за счет комбинации сомономерного состава (где бутилакрилат (БА) – «мягкий полимер», имеющий $T_{ст} = -54$ °С, стирол (СТ) – «жесткий полимер», имеющий $T_{ст} = 100$ °С) можно варьировать $T_{ст}$ сополимера и, в случае его использования в качестве связующего, придавать необходимые характеристики меловальному покрытию. С увеличением $T_{ст}$ происходит переход от более мягких сополимеров к более жестким [4].

Влияние мономерного состава при синтезе стирол-акриловых дисперсий на показатели качества мелованной бумаги приведены на рис. 3, 4.

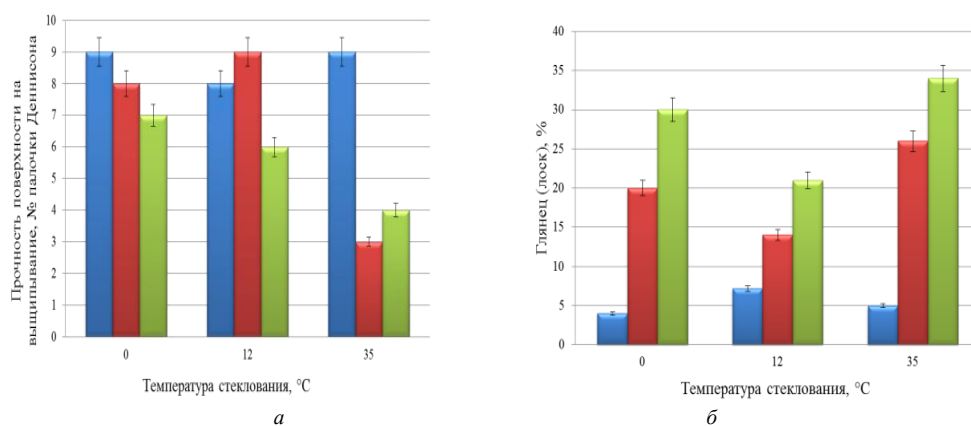


Рис. 3. Гистограммы зависимости печатных свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров (здесь и далее, на рис. 4–8, для грунтовочного (синий), верхнего (красный) и двухслойного (зеленый) покрытий): *a* – прочность поверхности на выщипывание, № палочки; *б* – глянец по TAPPI T480 (лоск), %

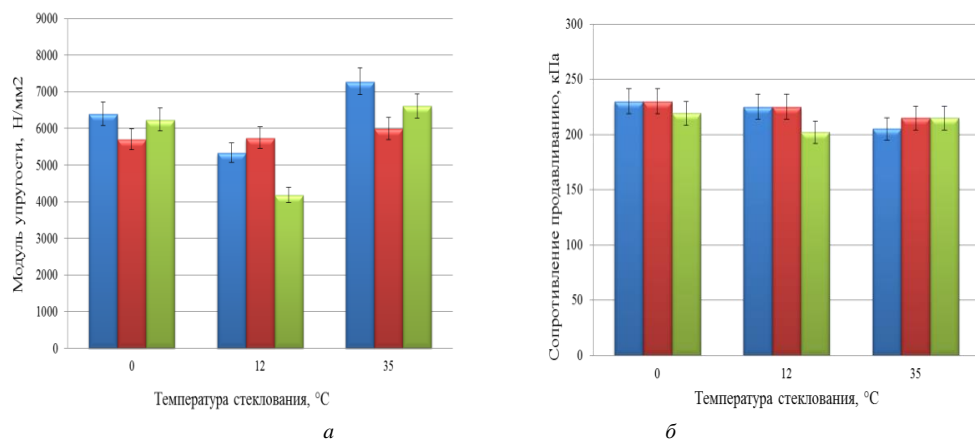


Рис. 4. Гистограммы зависимости физико-механических свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров (см. обозначения на рис. 3): *a* – модуль упругости, Н/мм²; *б* – сопротивление продавливанию, кПа

Анализ полученных данных показал, что при увеличении температуры стеклования сополимеров, т. е. при увеличении содержания стирола, прочность поверхности на выщипывание бумаги с двухслойным меловальным покрытием снижается. Значения сопротивления продавливанию, лоска и модуля упругости проходят через минимум при $T_{ст} = 12$ °С, затем увеличиваются.

Такой характер влияния объясняется тем, что БА в сополимере обеспечивает высокую адгезионную способность к целлюлозе и пигментам, придает эластичность и гибкость, СТ – лоск и жесткость [5].

На свойства мелованной продукции также влияет природа эмульгирующей системы. Эмульгаторы – это обычно сочетание ионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые обеспечивают коллоидную стабильность сополимерной дисперсии и ее совместимость с пигментами и другими компонентами меловальной суспензии. В качестве эмульгаторов синтетических дисперсий используют ПАВ, состоящие из гидрофобной длинноцепной органической части и гидрофильной «головной» группы. Для равномерного распределения в водной среде гидрофобных мономеров латекса необходимо добавлять ПАВ, которые имеют амфифильные свойства: гидрофильной частью они «поворачиваются» к воде, гидрофобной – к мономеру. За счет такой двойственности происходит равномерное распределение частиц полимера в воде. ПАВ, накапливаясь на поверхности жидкой фазы (границе раздела жидкость–воздух), понижают поверхностное натяжение системы [3].

Природа и количество эмульгатора также позволяют контролировать размер частиц и вязкость дисперсий. Размер частиц дисперсии влияет на многие важные свойства меловальной суспензии и покрытия, например на такие, как пленкообразующая способность, способность проникать в пористую основу и блеск. Кроме того, размер частиц сильно сказывается на площади внутренней поверхности системы и таким образом определяет необходимое количество стабилизатора.

Поверхностное натяжение дисперсий при одинаковом размере частиц зависит в основном от полярности полимера, природы и количества гидрофильных сомономеров и поверхностно-активных компонентов (эмульгаторов). Эффективное смачивание основы и получение бездефектного покрытия можно гарантировать только в том случае, если дисперсия имеет достаточно низкое поверхностное натяжение [3].

Однако эмульгатор латексных частиц снижает их адгезию в процессе коалесценции (слияния частиц внутри жидкости, газа или на поверхности тела) и уменьшает стойкость поверхности мелованной бумаги к выщипыванию. Поэтому при меловании необходимо применять в качестве связующих дисперсии с минимальным количеством эмульгатора [4].

Влияние природы эмульгирующих систем, которые использовали при синтезе стирол-акриловых дисперсий, на показатели качества мелованной бумаги представлены на рис. 5, 6.

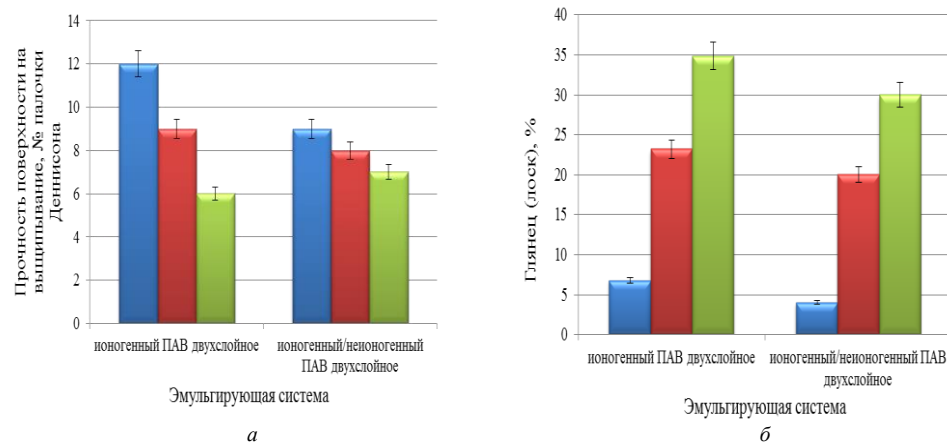


Рис. 5. Гистограммы зависимости печатных свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от вида эмульгирующей системы стирол-акриловых сополимеров (см. обозначения на рис. 3): *a* – прочность поверхности на выщипывание, № палочки; *б* – глянец по TAPPI T480 (лоск), %

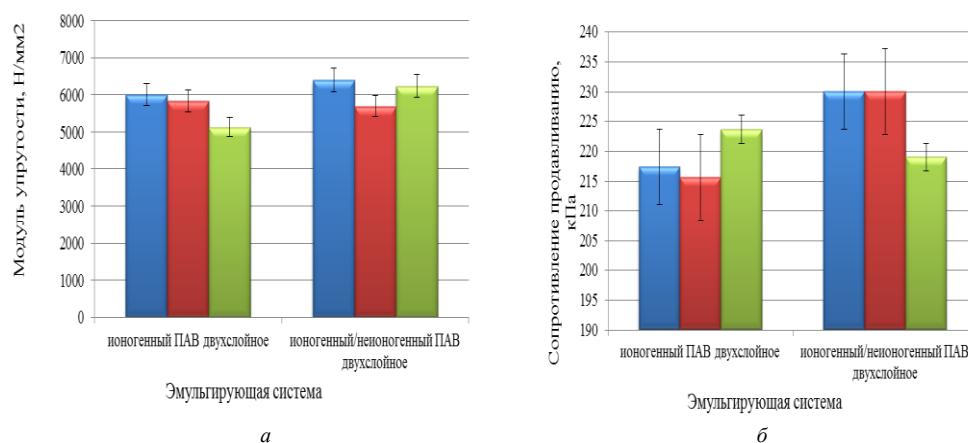


Рис. 6. Гистограммы зависимости физико-механических свойств бумаги с двухслойным мелованием от вида эмульгирующей системы стирол-акриловых сополимеров (см. обозначения на рис. 3): *a* – модуль упругости, Н/мм²; *б* – сопротивление продавливанию, кПа

Исследования показали, что наиболее высокие значения прочности поверхности на выщипывание, сопротивления продавливанию и модуля упругости получены при использовании двухкомпонентной эмульгирующей системы за счет совместного взаимодействия, так как ионогенный ПАВ отвечает за размер полимерных частиц, неионногенной – за стабилизацию системы.

Функциональные мономеры вводятся в композицию при синтезе сополимерных дисперсий для обеспечения специальных свойств. В данной работе использовали мономеры с амино-, силоксановыми, карбоксильными функциональными группами для увеличения прочности поверхности мелованной бумаги.

Результаты исследования влияния количества функциональных мономеров на свойства МЦЦБ представлены на рис. 7, 8.

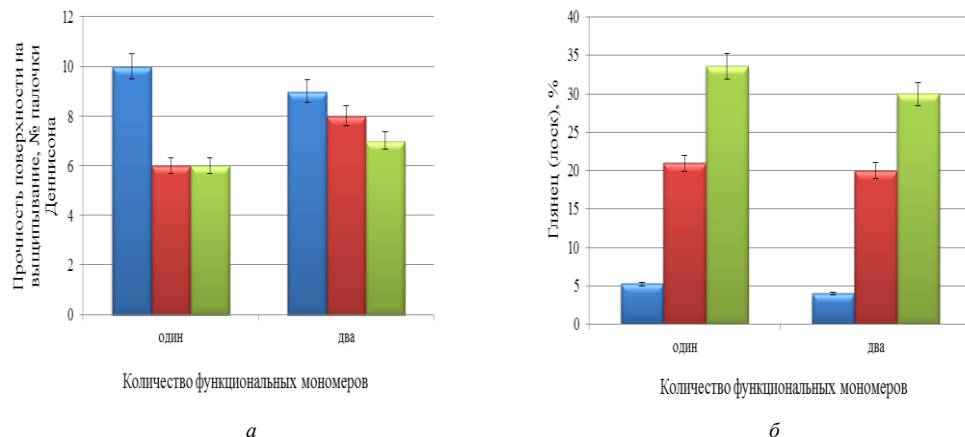


Рис. 7. Гистограммы зависимости печатных свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от количества функциональных мономеров у стирол-акриловых сополимеров (см. обозначения на рис. 3): *а* – прочность поверхности на выщипывание, № палочки; *б* – глянец по ТАРРИ Т480 (лоск), %

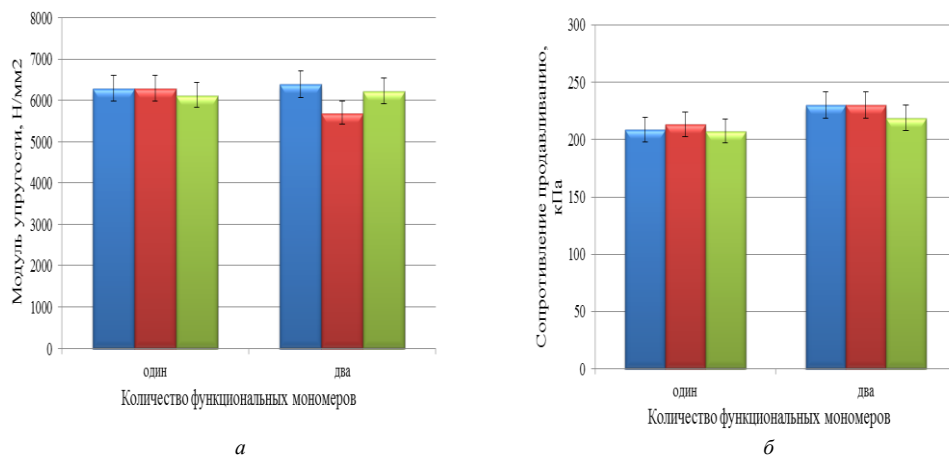


Рис. 8. Гистограммы зависимости физико-механических свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от количества функциональных мономеров у стирол-акриловых сополимеров (см. обозначения на рис. 3): *а* – модуль упругости, Н/мм²; *б* – сопротивление продавливанию, кПа

На гистограммах (рис. 7, 8) показатели прочности поверхности, сопротивления продавливанию, модуля упругости выше при наличии двух функциональных мономеров. Такой характер объясняется тем, что введение мономеров с амино-, силоксановыми, карбоксильными функциональными группами улучшает адгезию к основе и пигментам за счет образования дополнительных водородных связей. Сопротивление продавливанию также увеличивается, так как при наличии в композиции двух видов функциональных мономеров

получается более прочное и жесткое покрытие. Исследование влияния вида функционального мономера показало, что при наличии двух функциональных мономеров лоск ниже. Возможно, это связано с тем, что при использовании двойной системы функциональных мономеров формируется покрытие с менее однородной структурой, обеспечивающей большее светорассеяние.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что наилучшие показатели для МЦЦБ имеют образцы, для которых в качестве связующих использовали стирол-акрилатные дисперсии с температурой стеклования 0 °С, двойной системой (анионного и неионогенного) эмульгаторов и функциональных мономеров с амино-, силоксановыми группами. Полученные результаты показали возможность достижения при использовании предложенной рецептуры стирол-акрилатных дисперсий показателей качества мелованной бумаги на том же уровне, который обеспечивается импортными дисперсиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 21444. Бумага мелованная. Технические условия (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1975. 18 с.
2. Ежегодный обзор рынка лесных товаров: аналит. обзор 2011-2012 гг. Нью-Йорк, Женева: ЕЭК ООН(ФАО), 2012. 240 с.
3. *Еркова Л.Н., Чечик О.С.* Латексы. Л.: Химия, 1983. 224 с.
4. *Казакова Е.Е., Скороходова О.Н.* Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пэинт-Медиа, 2003. 136 с.
5. *Князева Ю.А., Махотина Л.Г.* Исследование возможности повышения прочности мелованных видов бумаги // Тр. 3-й Междун. конф. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». Архангельск: Изд-во САФУ, 2015. С. 3.
6. *Князева Ю.А., Махотина Л.Г.* Технология повышения печатных и оптических свойств целлюлозных композиционных материалов из небеленых волокнистых полуфабрикатов путем нанесения меловальных покрытий // Дизайн. Материалы. Технология. 2015. №5. С. 119.
7. *Парадеев Е.* Стратегия Группы «Илим»: рынок мелованных бумаг. М., 2012. URL: http://sbopaper.ru/upload/pdf/Ilim_2012.11.30.pdf (дата обращения: 01.02.2015).
8. Российский рынок бумаги для печати. Состояние, тенденции и перспективы развития: отраслевой докл. М.: Федеральное агентство по печати и коммуникациям, 2012. 114 с.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3-х т. Т. 2: Производство бумаги и картона, ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. С. 499.
10. *Lehtinen E.* Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 2000. 810 p.
11. *Smith M.* Influence structure of suspension on quality coting papers // TAPPI J. 2001. №1. P. 104–108.
12. *Smooku G.* Handbook for Pulp & Paper Technologists. Vancouver: TAPPI PRESS, 2002. 419 p.

13. World paper markets up to 2020. Executive report 2005 / Jaakko Poyry consulting, 2005. 241 p.

Поступила 31.08.15.

UDC 676.274

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.4.147

Study of the Use of Russian-Manufactured Synthetic Dispersions in Paper and Cardboard Coating

Yu.A. Knyazeva, Postgraduate Student, Research Assistant

L.G. Makhotina, Doctor of Engineering Sciences, Professor

Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, I. Chernykh str., 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: lusi_makhotina@mail.ru, yuhuh@yandex.ru

The coating suspension consisting of colors, polymer-binders and processing aids is applied on the base to produce coated paper and cardboard. The polymer binding substances influence on the change in the physical and mechanical and strength properties of the material and the coating. The Russian market uses imported latexes (dispersions) as a binder in the paper and cardboard coating process. At the same time the position of the Russian producers of synthetic dispersions, which firmly gain the market of the paint industry, becomes more active. The work objective is the research of using of Russian-manufactured synthetic dispersions as the binders in the coating of paper. The article considers the influence of the monomer composition, the nature of the emulsifying system and the functional monomers in the synthesis of styrene acrylic dispersions on the physical and mechanical, printing and optical properties of woodfree coated paper. The coating was applied at a universal pilot plant by a scraper – stiff blade. The research of the samples of coated paper was carried out in accordance with the international ISO standards. The best indicators on the required properties for woodfree coated paper were observed in the samples with the dispersion binders of a glass transition temperature of 0 °C, the binary system (anionic and nonionic) of emulsifiers and functional monomers with amino-, siloxane groups. The results show the possibility of formulation of styrene-acrylate dispersions, providing the indicators of the coated paper quality at the same level as the imported dispersions.

Keywords: coated paper, synthetic dispersion, styrene-acrylate dispersion, latex, quality indicator, surface stability.

REFERENCES

1. GOST 21444. *Bumaga melovannaya. Tekhnicheskie usloviya (s izmeneniyami № 1, 2, 3)* [State Standard 21444. Coated Paper. Specifications (as Amended no. 1, 2, 3)]. Moscow, 1975. 18 p.
2. *Ezhegodnyy obzor rynka lesnykh tovarov: analit. obzor 2011–2012 gg.* [Annual Forest Product Market Review: Analytical Review of 2011–2012]. NewYork; Geneva, 2012. 240 p.
3. Erkova L.N., Chechik O.S. *Lateksy* [Latexes]. Leningrad, 1983. 224 p.

4. Kazakova E.E., Skorokhodova O.N. *Vodno-dispersionnye akrilovye lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznacheniya* [Construction Water-Dispersion Acrylic Paints]. Moscow, 2003. 136 p.
5. Knyazeva Yu.A., Makhotina L.G. Issledovanie vozmozhnosti povysheniya prochnosti melovannykh vidov bumagi [The Possibility of Strength Enhancement of Coated Paper]. *Trudy 3 Mezhdun. konf. "Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov"* [Proc. 3rd Int. Conf. "Problems of Mechanics of Pulp and Paper Materials"]. Arkhangel'sk, 2015. P. 3.
6. Knyazeva Yu.A., Makhotina L.G. Tekhnologiya povysheniya pechatnykh i opticheskikh svoystv tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov iz nebelennykh voloknistykh polufabrikatov putem naneseniya meloval'nykh pokrytiy [The Enhancement Technology of Printing and Optical Properties of Cellulose Composite Materials from Unbleached Fiber Semi-Finished Products by Applying the Coatings]. *Dizayn. Materialy. Tekhnologiya* [Design. Materials. Technology], 2015, no. 5. P. 119.
7. Paradeev E. *Strategiya Gruppy «Ilim»: rynek melovannykh bumag* [The Ilim Group Strategy: the Market of Coated Paper]. Moscow, 2012. Available at: http://sbopaper.ru/upload/pdf/Ilim_2012.11.30.pdf (accessed 01.02.2015).
8. *Rossiyskiy rynek bumagi dlya pechaty. Sostoyanie, tendentsii i perspektivy razvitiya: otraslevoy dokl.* [The Russian Market of Paper for Printing. Status, Trends and Prospects of Development]. Moscow, 2012. 114 p.
9. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3-kh t. T. 2: Proizvodstvo bumagi i kartona, ch. 2: Osnovnye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of Pulp and Paper Production. In 3 Volumes. Vol. 2: Manufacture of Paper and Cardboard, Part 2: Main Types and Properties of Paper, Cardboard, Fiber and Wood-Based Panels]. St. Petersburg, 2006. P. 499.
10. Lehtinen E. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. *Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI*, 2000. 810 p.
11. Smith M. Influence of Structure of Suspension on Quality of Coating of Papers. *Tappi*, 2001, no. 1, pp. 104–108.
12. Smooki G. *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. Vancouver, 2002. 419 p.
13. World Paper Markets up to 2020. *Executive Report 2005*. Jaakko Poyry consulting, 2005. 241 p.

Received on August 31, 2015