

УДК 676.014:676.017

СПОСОБЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ И УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Мишурина О.А., Ершова О.А.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: ovyr_58@mail.ru

В статье представлены результаты анализа влияния химической природы гидрофобизирующих компонентов на влаговлажность и сорбционные свойства бумаги-основы. Дан анализ эффективности применения химических вспомогательных веществ для восстановления и улучшения бумагообразующих свойств волокнистого сырья. Изучено влияние композиционного состава и природы вводимого гидрофобизирующего компонента на прочностные и сорбционные свойства бумаги (картона). Рассмотрена взаимосвязь между количеством гидрофобизирующего компонента и капиллярно-пористой структуры целлюлозной основы. Рассмотрены основные закономерности формирования капиллярно-пористой структуры бумаги-основы. Изучено влияние прочностных, адгезионных свойств исходного волокнистого сырья на качество готовой продукции. Предложены способы химической модификации целлюлозной основы катионно-модифицированными формами крахмала с целью улучшения эксплуатационных свойств бумажной упаковки. Рассмотрена технология получения катионного крахмала. Дан анализ достоинств и недостатков различных видов модифицированного крахмала. Рассмотрен механизм взаимодействия целлюлозы-основы с частицами модифицированного крахмала.

Ключевые слова: волокна, целлюлоза, макулатура, бумага, картон, сорбционные свойства, проклейка, проклеивающие материалы, адгезия, катионно-модифицированный крахмал, качество

METHODS OF HYDROPHOBIZATION AND HARDENING OF THE COMPOSITE CELLULOSE MATERIALS FROM RECYCLED MATERIALS

Mishurina O.A., Ershova O.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: ovyr_58@mail.ru

The article presents the results of the analysis of the influence of the chemical nature of the waterproofing components on wet strength and sorption properties of base paper. The analysis of the effectiveness of the use of chemical auxiliary substances for the rehabilitation and improvement of paper-forming properties of fibrous raw materials. The influence of the composition and nature of the hydrophobe effect of ion component input on the strength and sorption properties of paper (cardboard). Examined the relationship between the amount of hydrophobe effect of ion component and the capillary-porous structure of the cellulose framework. Describes the main regularities of formation of the capillary-porous structure of the paper base. The influence of the strength, adhesion properties of the original fibrous raw materials into quality finished products. Describes the main regularities of formation of the capillary-porous structure of the paper base. The influence of the strength, adhesion properties of the original fibrous raw materials into quality finished products. The proposed methods of chemical modification of cellulose foundations of cation-modified forms of starch to improve the performance properties of paper packaging. The technology of obtaining cationic starch. The analysis of the advantages and disadvantages of various types of modified starch. The mechanism of interaction of cellulose – the basis of particles of the modified starch.

Keywords: fiber, pulp, wastepaper, paper, paperboard, sorption properties, sizing, sizing materials, adhesion, cation-modified starch, quality

Утилизация бытовых отходов является одной из актуальных проблем XXI века. Под прессом общественного протеста захоронение твёрдых бытовых отходов на свалках становится непопулярным. В связи с этим актуальным становится разработка новых композиционных материалов на основе отходов различных материалов [3].

Производство многих видов упаковочных бумаг и картонов, как, например, картона для плоских слоев, бумаги для гофрирования и оберточной бумаги предусматривает использование макулатуры в качестве основного сырья. Этот ассортимент требует наименьших затрат на тонну продукции. Чтобы применять макулатур-

ную массу в широком ассортименте целлюлозно-бумажных изделий, ее необходимо подвергать глубокому облагораживанию с высокой степенью восстановления бумагообразующих свойств, что требует больших капиталовложений. Материалы, получаемые из такого сырья, не имеют достаточного уровня прочности, жесткости и чистоты поверхности [5, 6].

Применение химических вспомогательных веществ для восстановления и улучшения бумагообразующих свойств волокнистого сырья, особенно вторичного, используемого в производстве бумаги и картона, особенно актуально для российской бумажной промышленности по эко-

номическим причинам. В настоящее время у большинства небольших и средних предприятий, выпускающих тестлайнер и флютинг и тароупаковочные виды бумаги, отсутствуют средства для комплексной замены или модернизации оборудования для подготовки макулатурной массы и изготовления из нее продукции. Поэтому химические добавки и особенно связующие вещества играют в повышении качества продукции из 80-100% -ной макулатуры решающую роль

Гидрофобизирующие проклеивающие материалы: обычная и модифицированная канифоль; парафин; горный воск; стеараты; силиконы; битум; латекс; синтетические клеи на основе димеров алкилкетенов; квилон и некоторые другие [8, 11].

Эти вещества придают бумаге нужную степень гидрофобности, снижают ее способность поглощать воду и делают бумагу пригодной для письма чернилами, однако они (за исключением латексов и битумов, которые обладают связующими свойствами) не увеличивают, а даже несколько снижают механическую прочность сухой бумаги [1]. К числу связующих проклеивающих материалов относятся: крахмал, его производные (модифицированный крахмал); животный клей; казеин, соевый протеин; производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза), некоторые растительные камеди (манногалактаны); жидкое стекло; синтетические полимеры – поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриламид, альгинаты, и другие [2, 4].

К этим же проклеивающим материалам относят также «влагопрочные», мочевиноформальдегидные смолы, придающие бумаге прочность не только в сухом, но и во влажном состоянии. Большинство связующих проклеивающих материалов – гидрофильные органические коллоиды, они имеют сходство к целлюлозному волокну и поэтому связывают между собой волокна, повышая прочность бумаги [7, 9].

Одним из основных вспомогательных веществ в бумажной промышленности является крахмал. Это связано как с его уникальными функциональными свойствами, так и с низкой ценой, возобновляемостью сырьевых ресурсов и экологической чистотой. При этом в производстве бумаги и картона все больший удельный вес занимают модифицированные крахмалы (катионный и анионный).

Настоящее время нативный крахмал в качестве связующего применяется крайне редко из-за присущих ему недостатков, отмеченных выше. Его повсеместно заменили модифицированными крахмалами различного вида.

Исследованиями доказано, что и на основе крахмала можно создать полиэлектролитные флокулянты, если ввести в макромолекулы амилозы и амилопектина ионизируемые группы. Одновременно было установлено, что обработка крахмала окислителями, ферментами, прививка карбоксиметильных, карбонатных и оксипропильных групп могут существенно улучшить функциональные свойства нативного крахмала при склеивании, использовании для поверхностной проклейки и в качестве связующего в меловальных пастах. Так, возникло целое направление промышленности – создание и производство высокоэффективных, отвечающих экологическим требованиям модифицированных крахмалопроductов, предназначенных для целлюлозно-бумажного производства [10].

Применяются катионные и анионные крахмалы для непосредственного введения их в бумажную массу, в том числе для и мелованных видов бумаги с различной степенью наполнения. А так же применяются специализированные катионные крахмалы для производства флютинга и тестлайнера из макулатуры, крахмалы для поверхностной проклейки различной вязкости (окисленные, карбонатные, катионные), пригодные в качестве связующих для пигментов, суспензионные крахмалы для обработки поверхности через распыление, клея для склеивания бумажных мешков.

В отличие от нативного крахмала, который удерживается в массе на 10-20%, степень удержания катионных крахмалов достигает 95%. Катионные крахмалы не только повышают прочность бумаги и картона, но при определенных условиях способны значительно повысить удержание мелочи на сетке БДМ и естественно снизить содержание взвешенных веществ в подсеточной воде, улучшить работу отстойников для избыточной оборотной воды, а также имеют ряд других преимуществ. Однако специфика бумажно-картонного производства настолько сложна, что на каждом конкретном предприятии уровень результатов от применения катионного крахмала может быть различен. Здесь важно учитывать все: концентрацию массы, степень ее загрязнения анионными и катионными примесями, степень прессования, вид волокон, основной желаемый эффект от применения добавки (повышение прочности, удержание мелкого волокна) и многое другое. Поэтому, как правило, для каждого конкретного потребителя катионного крахмала разрабатывается индивидуальная технология его применения с учетом конкретных целей и вида продукции.

Катионный крахмал – замещенный крахмал, содержащий группы, способные придавать ему положительный заряд в водной среде при соответствующем значении рН. Чаще всего при получении композиционных целлюлозных материалов в качестве положительно заряженных групп катионных крахмалов используются четвертичные аммониевые группы (NH_4^+). Положительно заряженная функциональная группа может дать слабую ионную связь с отрицательно заряженной целлюлозой.

Технологией получения катионного крахмала является обработка крахмала соединениями аминного характера. В производстве композиционных целлюлозных материалов применяются два типа катионных простых эфиров крахмала: третичные аминоалкиловые эфиры и четвертичные аммониевые эфиры крахмала.

Катионизацию крахмала обычно проводят в водной суспензии в присутствии избытка гидроксида натрия или кальция. Для достижения высокой скорости алкилирования необходимо поддерживать возможно более высокую температуру, не допуская, однако, набухания и клейстеризации крахмала. Химическая модификация, как правило, осуществляется в водной среде. Вначале происходит набухание крахмальной гранулы, в результате которого в нее проникают свободные молекулы воды и молекулы растворенного в воде химического агента. Иногда в качестве растворителя используют органическое вещество при химической модификации.

Практический опыт показал, что наиболее часто катионные крахмалы применяются для решения следующих технологических проблем: при изготовлении флютинга и тестлайнера из 80 – 100%-ной макулатуры для повышения сопротивления продавливанию, торцевому и плоскостному сжатию, а также сопротивлению сжатию кольца; для возможности повышения величины наложения бумаги без снижения ее прочности.

Серьезным недостатком применения катионного крахмала является ограничение его. В результате добавления катионного крахмала к волокнам происходит нейтрализация анионного заряда на целлюлозных волокнах и наполнителях и, в конечном итоге, перезарядка, которая приводит к суммарному катионному заряду. Этого не следует допускать, поскольку перезарядка ведёт к резкому снижению производительности мокрой части бумагоделательной машины, ухудшению общего удержания и формования.

Гидрофобные группы катионного крахмала имеют низкое сродство с водной сре-

дой. При добавлении к воде гидрофобные группы показывают сильно выраженную тенденцию к «избеганию» контакта с молекулами воды. В присутствии твёрдых частиц, таких как целлюлозные волокна и наполнители, используемые в производстве бумаги, гидрофобный крахмал, склонен к адсорбции на этих частицах, чем оставаться в водной фазе.

Анионный крахмал, содержащий группы, способные придавать отрицательный заряд в водной среде при заданном значении рН, реже применяют при проклейке бумаги, из-за низкой степени его удержания на волокне (таблица).

Удерживание анионного крахмала на волокнах бумаги осуществляется за счет комплексообразования с алюминием обычно в слабокислой среде. Катионный крахмал – вначале оседает и удерживается на волокнах за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженной целлюлозой (таблица). Крахмал с третичной группой при рН = 7 удерживается не более 40 – 50%.

Удержание крахмала на сетке в зависимости от его вида

Добавка 1% крахмала в массу	Удержание крахмала, % при	
	рН 4,5	рН 7
	(создано глиноземом)	
Неионный крахмал	50	40
Анионный крахмал	100	40
Катионный крахмал*	100	100

Считается, что удерживание неионного (природного) крахмала происходит путем адсорбции на волокнах и установления дополнительных водородных связей.

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

Следует отметить, что при подборе крахмала с требуемой степенью замещения прежде всего необходимо определить главный ожидаемый эффект от его применения – повышение прочности или общего удержания и скорости обезвоживания.

На сложность выбора вида крахмала и технологии его применения косвенно указывает большое число параметров, подлежащих контролю в мокрой части бумагоделательной машины: проверяют рН, электропроводимость, содержание ионов Na, Ca, Al, катионную потребность, концентрацию растворенных органических и неорганических веществ, растворенный и удержанный крахмал, общее удержание, ХПК. При этом исследуется каждый вид целлюлозы, машинный бассейн, напорный ящик, вода и бумага. Оценивается влияние на удержание крахмала вида волокна, рН, электропроводимости, катионной потребности.

В настоящее время многие фирмы предлагают специализированные виды крахмала, обеспечивающие значительный рост не только прочности на разрыв и сопротивление излому, но особенно таких показателей, как сопротивление продавливанию, плоскостному и торцевому сжатию кольца, что особенно важно для флютинга и тестлайнера.

Таким образом, катионно-модифицированные крахмалы позволяют создавать новые высокоэффективные композиции бумажной массы и являются наиболее актуальным и перспективным проклеивающими материалами, используемые в современном бумажном и упаковочном производстве.

Список литературы

1. Евсеев М.М. Повышение механической прочности макулатурной бумаги для гофрирования добавками минеральных пигментов [Текст]: Дисс. на соискание ученой степени к.т.н. ОАО Украин. научно-исслед. ин-т бумаги, на правах рукописи. – Красноярск, 2014. – 133 с.
2. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Технологические решения по улучшению качества адгезии склеиваемых картонов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1. – С. 306.
3. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2.
4. Калущий Ф. Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала [Электронный ресурс]: ж-л наука и инновации. – Режим доступа: <http://innosfera.by/node/1515>.
5. Мишурина О.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические решения по производству упаковочного картона с улучшенными влагонепроницаемыми свойствами // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–19. – С. 4166–4170.
6. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Исследование влияния химического состава углеводородной части различных видов целлюлозных волокон на физико-механические свойства бумаг для гофрирования // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – № 8. – С. 52–55.
7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Ершова О.В. Исследование влияния качества исходного сырья на прочностные свойства картонных втулок // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – С. 254.
8. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 250.
9. Остапенко А.А., Мороз В.Н., Барбаш В.А., Кожевников С.Ю., Дубовый В.К., Ковернинский И.Н. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами [Текст] // Ж-л «Химия растительного сырья». – Санкт-Петербург, 2012. – № 1. – С. 187–190.
10. Производство модифицированных крахмалов [Электронный ресурс]: Основные направления применения модифицированных крахмалов. – Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyyu_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5371.
11. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – T. 10, № 24. – С. 44812–44814.