



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Н.Л. Медяник
А.Я. Агеев
О.А. Мишурина
Н.И. Родионова**

**МАТЕРИАЛЫ,
ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ
УПАКОВКИ НА ОСНОВЕ БУМАГИ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2014

УДК 666.11:621.798

Рецензенты:

Заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс
Уральского государственного лесотехнического университета,
профессор, доктор технических наук

В.Г. Бурындин

Доцент кафедры физика
Магнитогорского государственного университета,
кандидат химических наук

В.А. Дозоров

Медяник Н.Л., Агеев А.Я., Мишурина О.А., Родионова Н.И.

Материалы, используемые в производстве упаковки на основе бумаги
[Электронный ресурс] : учебное пособие / Надежда Леонидовна Медяник, Аркадий Яковлевич Агеев, Ольга Алексеевна Мишурина, Наталья Ильинична Родионова ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Изд. 2-е., подгот. по печ. изд. 2009 г. – Электрон. текстовые дан. (1,57 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

В учебном пособии изложены сведения об основных и вспомогательных материалах, применяемых в процессах производства упаковочных материалов на основе бумаги и картона. За основу классификации принято их основное назначение в технологических процессах производства.

В первой главе рассмотрены бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов, используемых в производстве упаковочных материалов на основе бумаги, и их влияние на качество получаемой продукции. Дана характеристика основных видов волокон, применяемых в композиции бумаги-основы.

Вторая и третья главы посвящены химическим материалам, используемым в технологии производства бумажной упаковки. Рассмотрены основные свойства этих веществ, их классификация по химической сущности или по значению, а также перечислены основные требования, предъявляемые к ним.

Пособие предназначено для студентов специальности 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства» для проведения занятий по дисциплине «Производство упаковочных материалов на основе бумаги», а также для преподавателей и широкого круга читателей.

УДК 666.11:621.798

- © Медяник Н.Л., Агеев А.Я.,
Мишурина О.А., Родионова Н.И., 2009
- © ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2009

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на быстрое развитие химии и технологии полимерных упаковочных материалов, бумага сохраняет, и, по-видимому, сохранит ведущее место среди всех видов упаковочных материалов. На сегодняшний день можно смело констатировать, что современный мир упакован в бумагу и картон. Подтверждение тому могут служить следующие данные:

Таблица 1

Мировой объем потребления различных материалов для производства упаковки

Материалы, используемые для упаковки	Доля, в % от общего количества материалов, используемых для упаковки
Бумага и картон	50
Металлы	25
Полимеры	10
Стекло	8
Древесина	5
Прочие материалы	2

Совершенствование технологических процессов производства упаковочной бумаги в последние десятилетия привело к созданию широкого ассортимента комплексных материалов на основе бумаги, обладающих специфическими потребительскими свойствами, а так же значительно расширило области ее применения.

Тенденция к расширению производства и сферы применения упаковочных материалов на основе бумаги объясняется не только увеличением спроса на нее, но и наличием ресурсов дешевого воспроизводимого сырья – целлюлозы, цены на которую всегда будет ниже, чем на высокомолекулярные продукты. Кроме того, одним из основных достоинств бумажной упаковки является ее экологичность и возможность многократного повторного использования.

Для создания упаковочных материалов на основе бумаги и картона с заданными потребительскими свойствами необходимо рассмотрение следующих этапов технологического процесса:

- подбор исходных волокнистых полуфабрикатов по волокну, т.е. составляют различные варианты композиций бумаги-основы по виду и происхождению волокон в зависимости от конечных свойств готовой продукции;

- изменение технологических режимов одного или нескольких технологических процессов производства упаковки;

- улучшения свойств целлюлозных материалов путем модификации целлюлозных волокон и минерального наполнителя;

- введением в бумажную массу различных добавок (минеральных наполнителей, красителей, дефлокулянтов, проклеивающих и других веществ);

- отделкой бумаги или картона, включая операции каландрирования, крепирования, гофрирования, тиснения, армирования, покрытия синтетическими пленками и др.;

- обработкой поверхности бумаги или картона химикатами (поверхностная проклейка, пропитка различными составами, окраска, мелование, пластификация, лакирование, обработка минеральными реагентами).

Необходимо так же учитывать, что в бумажно-картонном производстве часто одни и те же свойства изготавливаемой продукции можно придать различными методами, поэтому в каждом конкретном случае необходимо выбирать наиболее простой, экономичный и наиболее удобный метод.

Таким образом, при изготовлении новых видов упаковочных материалов на основе бумаги, а так же для улучшения качества существующего в настоящее время ассортимента бумажной упаковки инженер-технолог должен знать следующее:

- бумагообразующие свойства волокнистых материалов, используемых в композиции бумаги-основы;

- основные требования, предъявляемые к бумаге-основе, обусловленные конечными свойствами готовой продукции, методом и параметрами процесса ее обработки и переработки, а так же типом используемого оборудования;

- свойства основных и вспомогательных материалов, используемых в той или иной технологии производства бумажной упаковки.

ГЛАВА 1. БУМАГА-ОСНОВА

Требования, предъявляемые к бумаге-основе, обусловлены назначением готовой продукции и условиями ее эксплуатации, методом и параметрами процесса обработки и переработки, а также типом используемого оборудования. Необходимые свойства бумаге и картону, применяемых в качестве основы для производства упаковочных материалов на основе бумаги, придаются путем подбора соответствующего состава по волокну, применением в определенном количестве того или иного проклеивающего и наполняющего вещества, а также параметрами технологических процессов отлива, прессования, сушки и отделки.

1.1. Волокнистые материалы, используемые в производстве бумаги-основы и основные способы их получения

Свойства готовой упаковочной продукции на основе бумаги в значительной степени определяются свойствами исходных волокнистых материалов, которые, в свою очередь, определяют и технологический режим их переработки. При изготовлении разных видов бумажной упаковки применяются волокнистые материалы в различных соотношениях. В основном бумагу вырабатывают из двух, трех и более волокнистых полуфабрикатов, образующих таким образом композицию бумаги по виду волокон, или из одного волокнистого полуфабриката, приготовленного для этого соответствующим образом

Все волокна, используемые в производстве упаковочных материалов на основе бумаги, по происхождению могут быть разделены на четыре группы:

- 1) волокна растительного происхождения (хлопок, лен, различные виды целлюлозы и др.);
- 2) волокна животного происхождения (шерсть, кожевенные волокна);
- 3) волокна минерального происхождения (асбест, стеклянные волокна);
- 4) химические волокна (капрон, нитрон, лавсан).

Наибольшее применение в производстве упаковочных материалов на основе бумаги получили волокна первой группы, которые в свою очередь также классифицируются по степени одревеснения (содержания лигнина) и характеру их обработки:

- *неодревесневшие волокна* (текстильные): лен, хлопок;
- *целлюлозные волокна*: целлюлоза из хвойной древесины, целлюлоза из лиственной древесины, соломенная древесина;
- *одревесневшие волокна*: белая древесная масса, бурая и химическая древесная масса.

Наряду с широким применением волокон первой группы в последнее время все чаще, особенно для выпуска специальных видов бумаги, применяют волокна как синтетического органического происхождения, так и минеральные (асбестовые, стеклянные, базальтовые и др.). Волокна шерсти в бумажном производстве используются в ограниченном количестве.

Получение волокнистых полуфабрикатов возможно тремя способами: механическим, химическим и химико-механическим. Первый способ заключается в механическом измельчении древесины до волокнистого состояния с помощью дефибреров и другой истирающей аппаратуры.

По второму способу древесина варится в растворе химикатов, избирательно удаляющих лигнин, часть гемицеллюлоз и других инкрустирующих веществ, что приводит к распаду древесины на отдельные волокна.

Третий способ, химико-механический, включает начальную обработку для размягчения древесины с последующим механическим измельчением ее до волокнистого состояния.

Механический способ применяется в производстве белой древесной массы, а химико-механический – для получения бурой и химической древесной массы. Древесная масса, исходя из особенностей получения, отличается от целлюлозы тем, что практически содержит весь лигнин, имевшийся в исходной древесине. При этом масса состоит не только из отдельных волокон, а в основном из пучков и обрывков волокон.

Химический способ применяется в производстве различных видов целлюлозы. Как показывает производственная практика, полуфабрикаты, получаемые в данном способе производства, делятся на три группы: полуцеллюлозу, полуцеллюлозу высокого выхода и целлюлозу высокого выхода. Выход из древесины целлюлозы высокого выхода составляет от 55% до 65%, полуцеллюлозы – от 66% до 82%, а полуцеллюлозы высокого

выхода – от 83% до 93%. Эти три полуфабриката можно получить в зависимости от вида исходного сырья следующими способами: сульфитными, бисульфитными, нейтрально-сульфитными, сульфатными, холодно-натронным.

Целлюлоза нормального выхода (45-55%) отличается от целлюлозы высокого выхода меньшим содержанием лигнина. Она получается аналогичным способом, однако процесс делигнификации происходит в этом случае гораздо глубже.

Целлюлозу нормального выхода получают из древесины натронным, сульфатным и сульфитным способами. На сегодняшний день, в мировом масштабе преобладает сульфатный способ варки целлюлозы. Сульфитная варка применяется в различных вариантах с использованием ряда основных оксидов MgO , Na_2O , $(NH_4)_2O$, а так же варки в одну или нескольких ступеней. Наиболее распространенной является кислая бисульфитная варка, которая может применяться для переработки различных пород древесины, включая и высокосмолистые. Целлюлоза, полученная этим способом, предназначена для химической переработки и для получения особо прочных упаковочных видов бумаг и картона.

Таким образом, по способу получения волокнистые полуфабрикаты, используемые в производстве упаковки на основе бумаги можно разделить на четыре основных группы: целлюлозу нормального выхода, целлюлозу высокого выхода, полуцеллюлозу и древесную массу. Все эти группы различаются под микроскопом по внешнему виду и степени их делигнификации. Особенности их строения показаны на рисунке 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

1.2 Влияние свойств исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции

Зависимости между свойствами исходных волокнистых материалов и свойствами готовой бумаги-основы достаточно широко рассмотрены в специальной литературе, поэтому при выборе вида волокнистого материала следует учитывать его *бумагообразующие свойства*, комплекс которых обеспечивает требуемое качество, изготовленное бумаги-основы.

Например, волокна трубчатого строения способствуют получению пухлых видов бумаги, обладающих повышенной впитывающей способностью. Из волокон ленточного строения

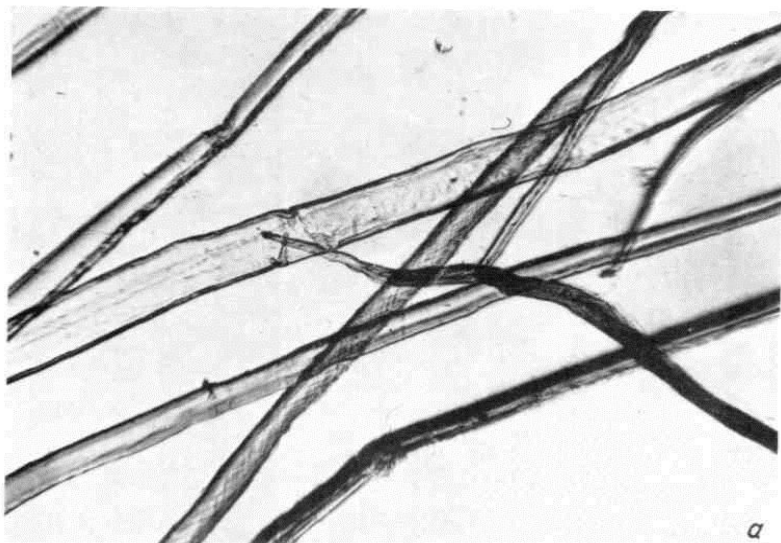


Рис.1 Целлюлоза нормального выхода, сульфитная небеленая

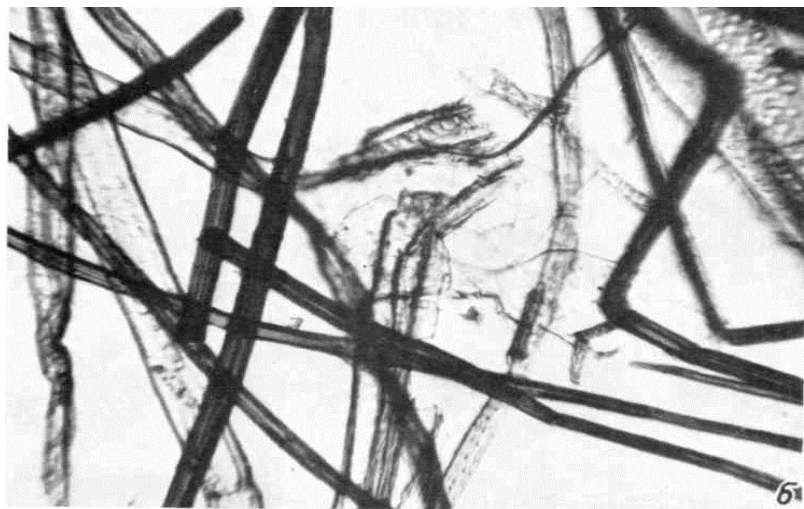


Рис.2 Целлюлоза нормального выхода, сульфатная небеленая

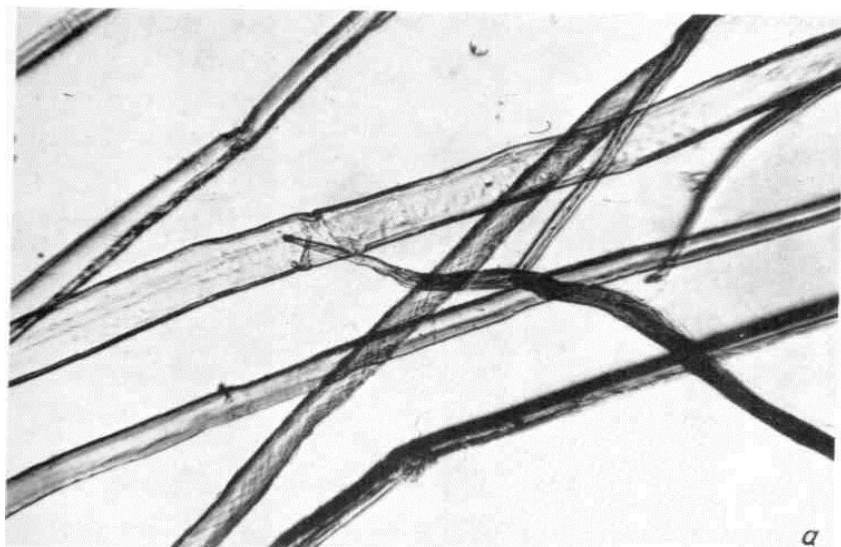


Рис.3 Целлюлоза высокого выхода, бисульфитная



Рис.4 Целлюлоза высокого выхода, сульфатная

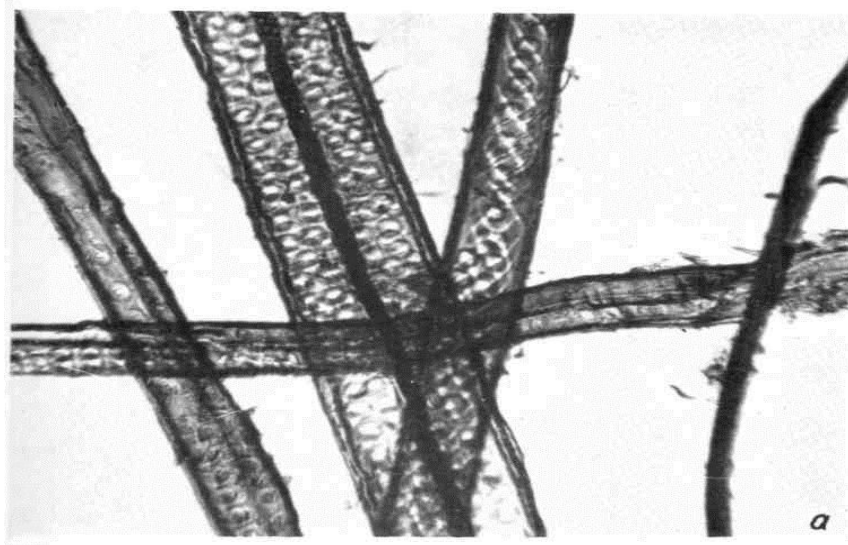


Рис.5 Полуцеллюлоза из древесины лиственницы, бисульфитная

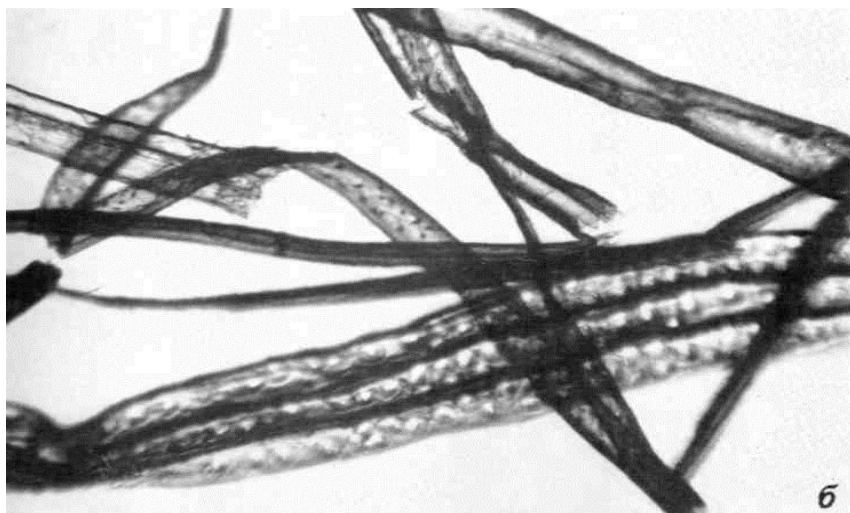


Рис.6 Полуцеллюлоза из древесины лиственницы, сульфатная

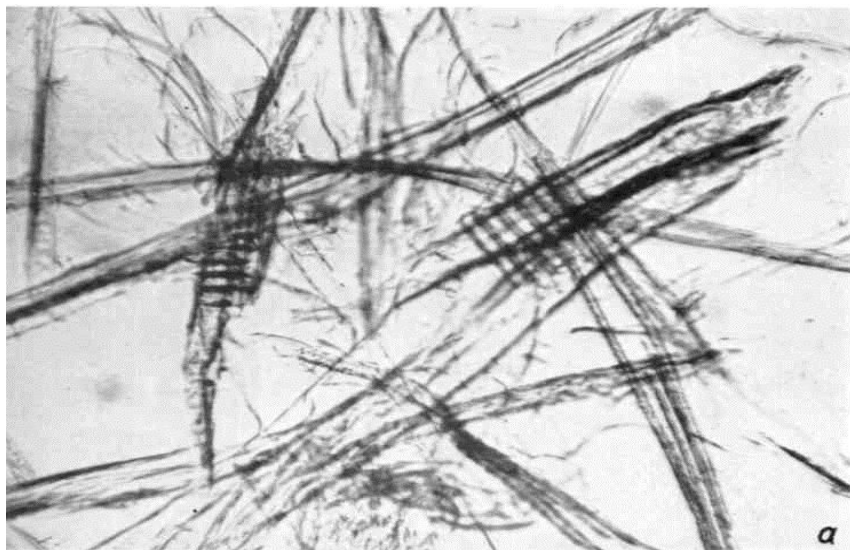


Рис.7 Древесная масса, беленая из хвойных пород древесины

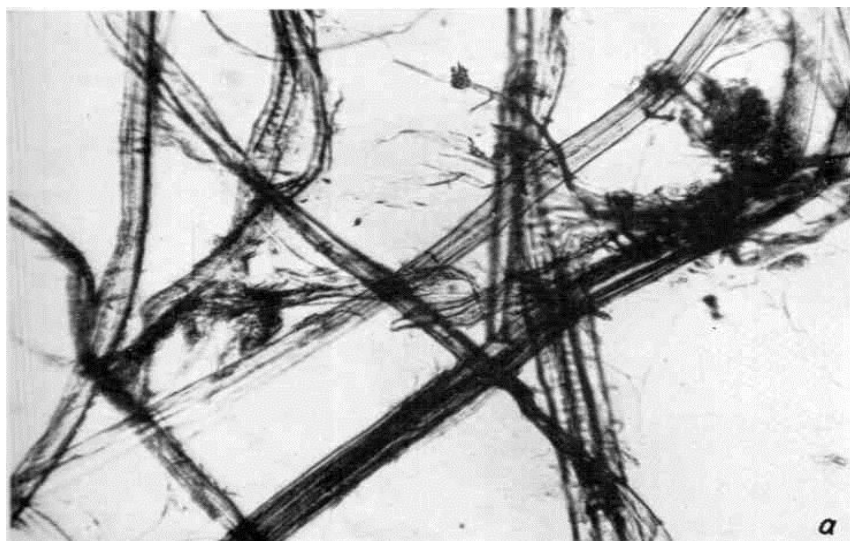


Рис.8 Древесная масса, бурая из хвойных пород древесины

обычно получается плотная, прочная бумага с сомкнутой поверхностью. Такие волокна, даже неразмолотые, позволяют изготовить бумагу с относительно высокими показателями механической прочности.

Волокна твердых пород древесины, как правило, обеспечивают непрозрачность, пухлость, воздухопроницаемость и впитывающую способность бумаги. Волокна мягких пород, наоборот, придают бумаге более высокую прозрачность, плотную структуру и высокие показатели сопротивления разрыву.

В общем случае понятие *бумагообразующие свойства* включает в себя как особенности морфологических свойств используемых волокон, так и их химический состав.

1.2.1. Влияние морфологических свойств исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции

Морфологические свойства волокон – это длина, прочность, структура волокна и строение.

Влияние длины волокон общеизвестно: наиболее длиноволокнистая целлюлоза обеспечивает и получение наиболее прочной по сопротивлению разрыву бумаги. Характеристика различных волокон, применяемых в бумажном производстве, по их длине и ширине приведена в таблице 2.

Таблица 2

Длина растительных волокон, применяемых в производстве бумаги-основы

Волокна	Длина волокна, мм			Ширина волокна, мм		
	наибольшая	наименьшая	средняя	наибольшая	наименьшая	средняя
1	2	3	4	5	6	7
<i>Хвойные породы</i>						
Сосны	4,4	2,6	3,5	0,075	0,03	0,05
Ели	3,8	2,6	3,2	0,069	0,025	0,047
Пихты	3,5	2,6	3,05	0,045	0,024	0,035
<i>Лиственные породы древесины</i>						
Осины	1,68	0,78	1,15	0,046	0,020	0,030

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
Березы	1,63	0,78	1,17	0,042	0,014	0,025
Бука	1,72	0,70	1,13	0,029	0,015	0,022
Вязя	1,98	1,03	1,35	0,021	0,014	0,019
<i>Растительные волокна недревесного происхождения</i>						
Льна	66	4	25-30	0,037	0,015	0,023
Конопля	55	5	15-25	0,050	0,016	0,022
Хлопка	51	10,3	10-40	0,012	0,042	до 0,38

Чтобы охарактеризовать влияние особенностей строения растительных волокон на свойства изготавливаемой бумаги, предлагалось использовать различные коэффициенты.

Одним из таких коэффициентов является *показатель гибкости волокон*, представляющий собой отношение ширины канала волокна к ширине самого волокна. Чем больше этот коэффициент, тем выше прочность полотна на разрыв, выражаемая разрывной длиной.

Применяли также коэффициент, называемый *коэффициентом жесткости волокон*, являющийся отношением толщины стенки волокна к его ширине. Чем больше значение этого коэффициента, тем выше прочность волокон.

Бумагообразующие свойства растительных волокон в значительной мере определяются строением клеток, из которых они состоят. Это строение растительных клеток схематично представлено на рис. 9.

Большинство исследователей считают, что клеточная стенка растительного волокна состоит из двух слоев: первичной (камбиальной) стенки (внешняя оболочка на рисунке обозначена буквой *P*) и вторичной стенки, которая в свою очередь подразделяется на три слоя: наружный S_1 средний S_2 и внутренний S_3 .

Первичная, или наружная оболочка *P* волокна, как правило, полностью разрушается при варке и отбелке целлюлозы. В частично поврежденном состоянии она присутствует в волокнах жесткой целлюлозы. К первичной оболочке непосредственно примыкает наружный слой вторичной оболочки, обладающей относительно высокой химической устойчивостью. Он полностью сохраняется в небеленой целлюлозе и лишь частично разрушен в беленой. Именно этот слой затрудняет процесс размола и

фибриллирования волокон. Однако при набухании последних

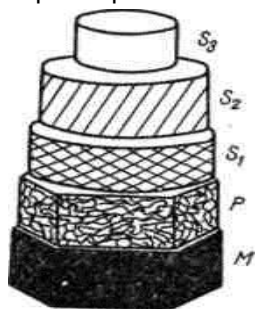


Рис. 9. Схематическое изображение структуры растительной клетки:

M — межклеточное вещество;

P — первичная стенка;

S_1 — наружный слой вторичной стенки;

S_2 — средний слой вторичной стенки;

S_3 — внутренний слой вторичной стенки

в результате механических воздействий ножей размалывающих аппаратов этот слой, имеющий одинаковое строение, но разный химический состав у хвойных и лиственных пород древесины, снимается, после чего клеточная стенка среднего слоя фибриллируется без затруднений.

Внутренний химически стойкий слой вторичной оболочки S_3 имеет толщину около 0,1 мкм. Он с большим трудом отделяется от остальных слоев растительной клетки. В среднем ширина микрофибрилл, имеющих вид плоских лент неопределенной длины, составляет примерно 0,01 мкм. В поперечном сечении фибриллы содержат по 100 молекул целлюлозы.

Волокна осенней древесины имеют толщину слоя S_2 на 10% большую, чем у весенней древесины. Эти осенние волокна содержат больше целлюлозы. Они обладают более высокими показателями механической прочности, более высокой степенью упорядоченности (кристалличности) и более сильными связями между фибриллами

1.2.2. Влияние химического состава исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции

Понятие химический состав технической целлюлозы включает в себя прежде всего содержание в ней α , β и γ – целлюлоз, гемицеллюлоз и лигнина.

α -целлюлоза, является веществом или группой стойких веществ, не растворяющихся в 17,5% -ном растворе едкого натра и состоящих из цепей различного количества глюкозных остатков.

Содержание α -целлюлозы в различных видах целлюлозы может быть одинаково, но при этом длина их цепей колеблется, а в зависимости от длины, будут колебаться и свойства технической целлюлозы.

α -целлюлозу принято условно отождествлять с клетчаткой. При высоком содержании ее, волокнистый материал отличается показателями повышенной прочности, химической и термической стойкости, а так же долговечностью и стабильностью белизны. Однако для получения прочного полотна бумаги-основы необходимо обязательное наличие гемицеллюлозных спутников.

Высокое содержание α -целлюлозы необходимо для волокнистого материала, подвергаемого химической переработке. Добавка такого материала (например, облагороженной целлюлозы для производства вискозы) к размолотой обычной технической целлюлозе позволяет изготовить бумагу с более равномерным просветом и повышенными показателями впитывающей способности и пухлости, хотя и с несколько пониженными показателями механической прочности. Для замены тряпичных волокон при изготовлении бумаги-основы для пергамента добавляют подобную облагороженную целлюлозу с высоким содержанием α -целлюлозы к прочной беленой целлюлозе.

β -целлюлоза состоит из наиболее длинных гемицеллюлозных цепей, а также продуктов деструкции длинных целлюлозных, молекул во время химической очистки, старения и других процессов, при которых возможна деструкция, β -целлюлоза имеет длину цепей, содержащих примерно от 50 до 200 глюкозных остатков. Она растворима в 17,5%-ном растворе гидроксида натрия и может быть осаждена из него путем добавления в стандартных условиях кислоты.

В исходной древесине и у прочной сульфатной целлюлозы β -целлюлоза полностью отсутствует. Большое количество ее содержится только в хорошо проваренной, легкобелимой сульфатной целлюлозе. Из целлюлозы с высоким содержанием

β -целлюлозы получается относительно слабая бумага, однако она легче отбеливается, т. к. при достаточно жестких условиях ее варки удаляется большое количество лигнина.

γ -целлюлоза - самая низкомолекулярная часть технической целлюлозы. Она состоит из гемицеллюлозных цепей и низкомолекулярных осколков, образованных в процессе деструкции целлюлозных молекул. Цепи γ -целлюлозы имеют примерно 50 и менее глюкозных остатков. Эта фракция целлюлозы растворима в 17,5%-ном растворе гидроксида натрия и из него при подкислении не выпадает в осадок, γ -целлюлозу определяют по разности между массой исходного препарата целлюлозы и суммой α - и β -целлюлоз.

Содержание α -, β и γ –целлюлоз в различных видах целлюлозы представлено в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав углеводной части различных видов целлюлозы

Целлюлоза	Содержание, %		
	α - целлюлозы	β - целлюлозы	γ - целлюлозы
Сульфитная целлюлоза: небеленая беленая	88,1-89,8 86,5-90,4	1,98-3,98 0,90-1,90	6,22-9,22 8,0-11,4
Сульфатная целлюлоза: небеленая беленая	90,2 88,6	- 3,65	9,8 7,75
Сульфитная целлюлоза для искусственного шелка: обычная облагороженная очень мягкая	91,5 93,5-96,0 84,6	2,7 2-4 12,6	5,8 2,0-2,5 2,4

Гемицеллюлозы — это группа полисахаридов, макромолекулы которых составлены из остатков гексоз, пентоз, метилпентоз и уроновых кислот. Эти полисахариды легко растворяются при

кипячении в разбавленных минеральных кислотах и не входят в состав камеди, слизи, пектиновых веществ и крахмала. По данным Н. И. Никитина, в древесине хвойных пород содержится 17—27% гемицеллюлоз, в древесине лиственных пород — от 18 до 41%.

Гемицеллюлозы являются важным компонентом технической целлюлозы: они пластифицируют волокна, облегчая их фибриллирование, что в свою очередь способствует повышению прочности связей между волокнами в бумажном листе.

Определенное количество гемицеллюлоз не только придает технической целлюлозе определенные склеивающие свойства, необходимые для поверхностной связи волокон, но и обеспечивает фибриллирование волокон без чрезмерного уменьшения их длины при размоле.

Разные виды целлюлозы обладают различной способностью набухать в воде. Эта способность в основном определяется содержанием гемицеллюлоз в технической целлюлозе. Установлено, так же, что при прочих равных условиях с повышением содержания в технической целлюлозе гемицеллюлоз растет сопротивление продавливанию бумаги, полученной из такой целлюлозы. Здесь, по-видимому, сказывается склеивающее действие гемицеллюлоз, подобно склеивающему действию крахмала, вводимого в бумажную массу и обеспечивающего повышение механической прочности бумаги. Опыты искусственного введения гемицеллюлоз в бумажную массу подтвердили получение при этом бумаги повышенной прочности.

Склеивающее действие, вызываемое гемицеллюлозами, связано с тем, что они имеют более короткие цепи по сравнению с целлюлозой и при набухании создают поперечные гибкие связи между соседними волокнами.

По набухаемости в воде можно судить о пластичности, приобретаемой волокнами при погружении в воду. Чем больше гемицеллюлоз содержит волокнистый материал, тем большую пластичность он приобретает при погружении в воду.

Непластичные волокна в размалывающем аппарате под воздействием ножей ротора и статора ломаются (рубятся). Волокна с пластическими свойствами не рубятся под влиянием ударов, а расплющиваются и фибриллируются. О пластифицирующем действии гемицеллюлоз при размоле растительных волокон можно судить и из следующего примера: холоцеллюлоза, как

известно, содержит высокое количество гемицеллюлоз, так как она представляет собой полностью вещество древесины, исключая лишь лигнин. Этот материал благодаря пластифицирующему действию гемицеллюлоз при размоле легко фибриллируются, что позволяет получить прочный лист бумаги. Вместе с тем высокооблагороженная целлюлоза, имеющая высокое содержание α -целлюлозы, и ничтожное количество гемицеллюлоз, с трудом поддается размолу. Из такой целлюлозы не удастся получить прочный бумажный лист.

Быстрая варка сульфитной целлюлозы при высокой температуре приводит к получению целлюлозы с относительно невысокой механической прочностью. Первоначально это объясняли быстрой и глубокой делигнификацией целлюлозы. При этом рекомендовалось оставлять в целлюлозе некоторое количество лигнина для того, чтобы получить высокие показатели прочности.

В настоящее время хорошо известно, что лигнин не только не обеспечивает прочность бумаги, но, наоборот, способствует ее уменьшению. Снижение прочности целлюлозы в результате ее варки при высокой температуре объясняется удалением значительного количества гемицеллюлоз.

Лигнин. Лигнин с точки зрения бумагообразующих свойств растительных волокон является неблагоприятным компонентом технической целлюлозы, так как он препятствует пластификации волокон, ограничивает набухание, затрудняет размол и фибриллирование волокон. При высоком содержании лигнина целлюлоза становится хрупкой. Одновременно при этом ухудшаются условия взаимного сцепления волокон.

Лигнин влияет на пожелтение и старение бумаги при длительном ее хранении. Вместе с тем лигнин снижает прозрачность волокон. В прочной небеленой сульфатной целлюлозе остается примерно 3—5% лигнина только потому, что удаление его обычными методами привело бы к получению значительно ослабленной целлюлозы.

Для различных видов целлюлозы содержание лигнина, обеспечивающие максимальную прочность изготавливаемой бумаги находится в пределах: для сопротивления разрыву 7—12%, сопротивления продавливанию 7—9% и сопротивления раздиранию 3—5%.

Однако, изменяя на различных стадиях размолу удельную поверхность волокон, можно в большей степени влиять на

показатели механической прочности бумаги, чем исходить только из данных о содержании лигнина в исходной целлюлозе.

Общие представления о зависимости свойств бумаги-основы от морфологической структуры и химического состава волокон, из которых изготавливается бумага, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние морфологической структуры и химического состава исходных волокнистых полуфабрикатов на физико-механические показатели бумаги-основы

Показатель	Влияние на показатели свойств бумаги-основы		
	гемицеллюлоз	лигнина	длины волокон
Разрывная длина	положительно	отрицательно	ограниченно
Сопротивление продавливанию	положительно	отрицательно	ограниченно
Сопротивление излому	положительно	отрицательно	положительно
Плотность	положительно	отрицательно	отрицательно
Прозрачность	положительно	отрицательно	положительно
Постоянство размеров	отрицательно	положительно	отрицательно
Сопротивление надрыву	отрицательно	положительно	положительно
Светопроницаемость	отрицательно	положительно	отрицательно
Пористость	отрицательно	положительно	положительно

1.2.3. Бумагообразующие свойства различных видов целлюлозы

Для производства разнообразных видов бумаги-основы используются небеленая, беленая и облагороженная сульфатная и сульфитная целлюлоза; древесная масса (белая, химическая, бурая) небеленая и беленая; макулатура и в небольшом количестве тряпичная полумасса; хлопковые и синтетические волокна.

Сульфатная и сульфитная целлюлоза. При сравнении бумагообразующих свойств сульфатной и сульфитной целлюлозы,

очевидно что, волокна сульфатной целлюлозы, при всех прочих равных условиях придают бумаге более высокие показатели механической прочности по сопротивлению разрыву, излому, продавливанию и надрыву, повышенное удлинение до разрыва, термостойкость, долговечность и меньшую прозрачность, чем волокна сульфитной целлюлозы.

Впитывающая способность по отношению к воде у сульфатной целлюлозы выше, чем у сульфитной, но она меньше набухает в воде и щелочи чем сульфитная.

Введение сульфатной беленой целлюлозы в композицию бумаги-основы (в основу для мелования и основу для картона хром-эрзац), бумаги для оргтехники (в основу диазобумаги, копировальной, термореактивной, теплочувствительной), некоторых видов пергамента - приводит к повышению прочности ее во влажном состоянии, растяжимости и к уменьшению скручиваемости, что имеет большое значение для получения качественной продукции.

При выработке некоторых фильтровальных видов картона (для фильтрования воздуха, карбамидных смол, вин) применяется мерсеризованная целлюлоза. В процессе обработки древесной целлюлозы гидроксидом натрия (при определенной концентрации, температуре, гидромодуле и продолжительности процесса) удаляется гемицеллюлоза, мелкие обрывки волокон и слизь; содержание α -целлюлозы увеличивается до 96 %, при этом волокна приобретают округлую форму, а поперечное сечение их уменьшается в 1,5-2 раза. В результате этого улучшаются фильтрующие свойства бумаги и картона.

Благодаря высокому содержанию β -целлюлозы, однородному молекулярному составу и химической чистоте находит применение вискозная и кордная целлюлоза. Эти полуфабрикаты обеспечивают требуемые аэро- и гидродинамические свойства фильтрующим видам картона и бумаги (картон для очистки воздуха, карбамидных смол, лаков; бумага для фильтрации масел и ацетилцеллюлозы), а также впитываемость и реакционную способность основе для фибры и пергамента.

Введение в композицию бумаги и картона (основы для мелования, картона хром-эрзац, основы для ламинирования и парафинирования, копировальной и теплочувствительной бумаги, бумаги для очистки технических масел и дизельного топлива) лиственной сульфатной целлюлозы приводит к значительному улучшению их свойств. Улучшаются структура и однородность

поверхности бумаги, повышается гладкость, непрозрачность и эластичность, уменьшается деформация бумаги и скручиваемость.

Использование для производства бумаги для гофрирования, картона для плоских слоев гофрированного картона, основы для тарного плоского клеенного и переплетного картона нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы позволяет наряду с увеличением прочности на разрыв и продавливание повысить жесткость продукции.

Целлюлоза хвойных пород древесины. Основную массу целлюлозы хвойных пород древесины составляют длинные лентообразные клетки - трахеиды. Отличительной особенностью волокон хвойных пород древесины является наличие окаймленных пор, имеющих вид кружочков с двойным ободком (рисунок 10, 11).

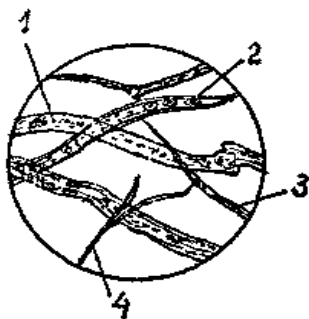


Рис.10. Целлюлоза хвойная (ель)
 1 - ранняя трахеида, 2 - окаймленные поры, 3 - поздняя трахеида,
 4 - обрывки волокон

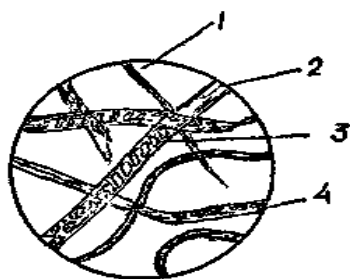


Рис.11. Целлюлоза хвойная (из сосны)
 1 - поздняя трахеида, 2 - ранняя трахеида, 3 - простые поры,
 4 - окаймленные поры

Различают трахеиды раннего и позднего образования или трахеиды весенние и осенние. Ранние трахеиды больше по размеру в поперечном сечении, стенки их тонкие, канал широкий, концы слегка закруглены. Стенки ранних трахеид покрыты многочисленными окаймленными порами. Поздние трахеиды более узкие в поперечном разрезе, стенки их сильно утолщены, канал узкий, концы заострены.

Средняя длина волокна хвойной целлюлозы составляет 2,5 - 4,4 мм, ширина - 0,03 - 0,045 мм.

Целлюлоза хвойных пород древесины является наиболее ценным волокнистым материалом в производстве бумажной упаковки, т.к. имеет оптимальные физико-механические показатели, которые положительно влияют на качество конечной продукции.

Наиболее широкое применение в композиции бумаги-основы нашла сульфатная хвойная целлюлоза. По сравнению с сульфитной целлюлозой сульфатная обеспечивает более высокие показатели механической прочности, долговечность и термостойкость. Эти свойства обуславливают использование ее для производства большого ассортимента оберточно-упаковочных видов бумаги, некоторых видов бумаги для оргтехники (основы электрохимической, теплочувствительной, копировальной), основы для переплетного материала и клеенки, клеевой ленты, тарного картона, фильтровальной бумаги (для дизельного топлива), обивочного водостойкого картона.

Одним из недостатков хвойной целлюлозы – это высокое содержание в ней лигнина.

Целлюлоза лиственных пород древесины. В последние годы широко используется лиственная целлюлоза. Основная часть лиственной целлюлозы состоит из клеток механической ткани, называемой либриформом.

Волокна либриформа представляют собой относительно короткие толстостенные клетки с иглообразно заостренными концами. На стенках клеток иногда имеются узкие щелевидные поры, расположенные наклонно к оси волокна. Длина волокна либриформа равна 0,7 - 1,5 мм, ширина - примерно 0,025 мм.

Характерной особенностью лиственной целлюлозы является наличие сосудистых клеток. Сосуды являются проводящим элементом древесины. Они представляют собой тонкостенные широкополосные трубки. Стенки их густо покрыты простыми и

щелевидными порами (рисунок 12). Длина сосудов - 0,3-0,7 мм, а ширина их колеблется в пределах от 0,02 до 0,5 мм.

Бумага, содержащая большое количество лиственной целлюлозы отличается большой пористостью и вследствие этого обладает хорошей впитывающей способностью по отношению к типографской краске и пониженной деформацией при увлажнении.

Наиболее эффективно использование лиственной целлюлозы в композиции с хвойной целлюлозой, т.к. короткие волокна лиственной целлюлозы заполняют промежутки между более длинными волокнами хвойной целлюлозы, при этом повышается однородность, гладкость бумаги-основы, она приобретает более ровный просвет.

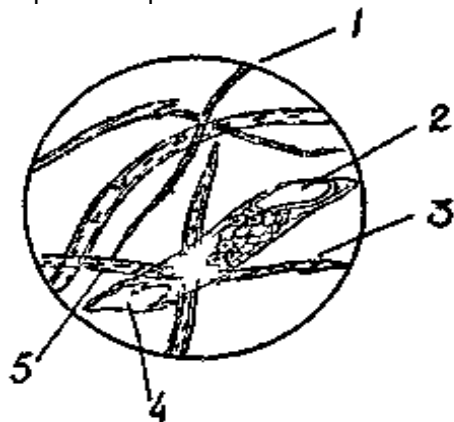


Рис.12. Волокна лиственной целлюлозы
1 - либриформ; 2 - сосуд; 3 - поры; 4 - конец клетки сосуда;
5 - конец клетки либриформа

Наряду с достоинствами лиственной целлюлозы имеются и существенные недостатки при введении ее в композицию бумаги-основы: снижается ее механическая прочность; возрастает ее пылимость, существенно снижается ее влапрочность.

По химическому составу волокна лиственной древесины содержит меньшее количество лигнина (20-23%) по сравнению с хвойной древесиной (27-38%), но при этом содержит значительное количество гемицеллюлоз, чем хвойная.

Древесная масса. Существует три вида древесной массы: белая, бурая и химическая (классифицируются исходя из

особенностей способа получения). Механический способ применяется в производстве белой древесной массы, а химико-механический – для получения бурой и химической древесной массы.

Древесная масса, исходя из особенностей ее получения, отличается от целлюлозы тем, что практически содержит весь лигнин, имевшийся в исходной древесине. При этом масса состоит не только из отдельных волокон, а в основном из пучков и обрывков волокон. Вследствие того, что волокна этого полуфабриката неправильной формы и меньшей длины - жесткие и хрупкие - бумага и картон, содержащие древесную массу, имеют меньшую прочность и гладкость, они менее долговечны; их отличает повышенная пухлость и пониженная светостойкость. Продолжительным свойством таких видов продукции является повышенная непрозрачность, пониженная линейная деформация, меньшая склонность к скручиванию и короблению, экономичность.

Белая древесная масса. Белая древесная масса представляет собой одревесневшие волокна, полученные путем механического истирания древесины. Древесная масса обычно готовится из хвойных пород, преимущественно из ели.

Белая древесная масса состоит из волокон различной степени измельчения и очень неоднородна по своему составу.

Наряду с обрывками волокон с растрепанными концами, встречаются пучки волокон, обрывки фибрилл, слизь (рисунок 13). Характерным для древесной массы является наличие клеток сердцевинных лучей, пересекающих пучки волокон перпендикулярно к их оси.



Рис.13. Волокна белой древесной массы

Длина волокон белой древесной массы колеблется от 0,05 до 1,5 мм, а ширина от 0,02 до 0,04 мм при наличии пучка ширина значительно больше.

Бурая древесная масса получается путем механического истирания предварительно пропаренной хвойной древесины.

Волокна бурой древесной массы длиннее, чем волокна белой древесной массы, имеют лентообразную форму и напоминают волокна целлюлозы, но в большинстве случаев концы волокон оборваны (рисунок 14).



Рис. 14. Волокна бурой древесной массы

Волокна бурой древесной массы окрашены в темный бурый цвет, который трудно отбеливается, поэтому наибольшее применение они находят в основном в производстве оберточных видов бумаги и для производства картона.

Химическая древесная масса применяется в основном для выработки газетной бумаги и некоторых видов картона.

Целлюлоза из текстильных волокон. Из текстильных волокон в производстве упаковочных материалов на основе бумаги больше всего применяются тряпичная полумасса, получаемая из хлопчатобумажного, льняного и пенькового тряпья. На бумажные фабрики текстильные волокна поступают в виде обрезков с швейных фабрик или в виде поношенного тряпья. После соответствующей обработки текстильные волокна используются для изготовления высокосортных бумаг.

Хлопок. Волокна хлопка представляют собой одноклеточные полоски, покрывавшие семена хлопчатника. Естественная длина

волокон хлопка колеблется в пределах 10-50 мм, ширина - в пределах 0,01 до 0,04 мм. В бумаге средняя длина хлопкового волокна равна приблизительно 1-3 мм и зависит от характера и степени помола.

Хлопковые волокна имеют лентообразную форму (рисунок 15). Большинство волокон перекручено вокруг своей оси. Стенки клеток тонкие. Посередине волокна проходит широкий канал, занимающий 2/3 всей ширины волокна. Снаружи волокно покрыто тонкой кожицей - кутикулой. В некоторых препаратах кутикула наблюдается в виде отдельных пленчатых обрывков.



Рис.15. Волокна хлопка

Хлопковая полумасса получается в результате полумассного размола, предварительно подвергнутого химической обработке хлопчатобумажного тряпья. Хлопковые волокна позволяют изготавливать бумагу с высокой впитывающей способностью, например основу для фибры и пергамента, промокательную бумагу, основу электрохимической бумаги и др.

Лен. Льняные волокна добываются из лубяной части льна-долгунца. Техническое волокно льна состоит из пучка элементарных волокон (до 20 и более). Элементарное волокно льна представляет собой толстостенную клетку с сильно заостренными концами. Длина волокна льна колеблется в пределах от 40 до 70 мм, ширина - от 0,01 до 0,03 мм (рисунок 16). Лен при размолу лучше фибриллируется, чем хлопок, т.к. слои фибрилл у льна направлены почти параллельно оси волокна, а у хлопка под углом 45°. Льняная полумасса имеет много тонких

фибрилл. Концы волокон сильно размочалены и имеют вид кисточек.

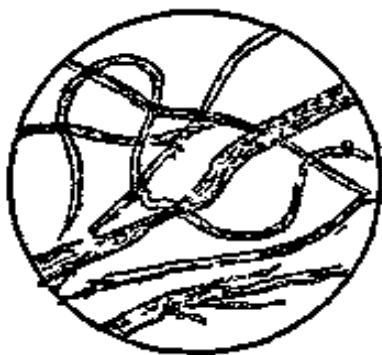


Рис 16. Волокна льна

В настоящее время тряпичные волокна используются для производства бумаги и картона в небольшом количестве и чаще всего в виде отходов от переработки хлопка, льна и пеньки, а также отходов текстильной промышленности и в виде тряпья. Эти волокна обеспечивают прочность и долговечность продукции; уменьшают деформацию.

Волокна минерального происхождения. К минеральным волокнам относятся: асбест, стеклянное, базальтовое волокно, шлаковая шерсть и др.

Асбест - минерал из группы серпентинов или амфиболов. Эти минералы расщепляются на тонкие, гибкие и прочные волокна длиной до 18 мм. Асбест, содержащий более длинные волокна (свыше 10 мм), перерабатывают на пряжу для производства огнестойких тканей, электроизоляционных и теплоизоляционных лент. Более короткие волокна используются для производства бумаги, картона, фильтров, кровельных плиток и др. Эти волокна очень мягкие, гибкие и обладают большой прочностью (рисунок 17).

Волокна из боросиликатного стекла обладают высокими диэлектрическими свойствами, устойчивы к температуре, кислотам и щелочам, но не стойки к воздействию плавиковой и фосфорной кислот. Бумага с добавлением стекловолокна выдерживает

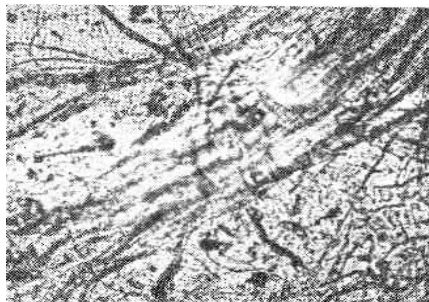


Рис.17 Волокна асбеста

значительно более высокие температуры, чем все известные виды бумаг с использованием волокон минерального происхождения.

Стекловолокно находит широкое применение при изготовлении прочной упаковочной, мешочной и шпагатной видов бумаг.

Синтетические волокна. В настоящее время бумага может быть изготовлена как из 100%-ной синтетической массы, так и в композиции с растительными волокнами. По микроструктуре химические волокна отличаются от волокон растительного происхождения. В бумаге из синтетических волокон, силы связи между волокнами существенно отличаются от сил связи в обычной бумаге, состоящей из растительных волокон. Синтетические волокна не обладают способностью к образованию водородных связей, которые в основном определяют виды связи между размолотыми волокнами целлюлозы в бумажном листе. Поэтому при использовании синтетических волокон для изготовления бумаги обычно используют особые методы производства. Связь между синтетическими волокнами осуществляют с использованием соответствующих связующих материалов – синтетических смол, латексов и т.д.

Если синтетические волокна используются в композиции с растительными волокнами, то следует учитывать, что увеличение количества введенной целлюлозы будет наблюдаться снижение пухлости бумаги и пористости листа, при этом будет увеличиваться его плотность.

Виды упаковочных материалов, с использованием синтетических волокон, отличаются высокой прочностью на разрыв

в воздушно-сухом и во влажном состоянии, химической стойкостью, стабильностью размеров при изменении относительной влажности окружающего воздуха, биостойкостью, светостойкостью, долговечностью, термостойкостью, высокими показателями печатных свойств, пониженной горючестью, а так же пластичностью.

Волокна нейлона плоские, лентовидные, некоторые слегка изогнутые. В середине волокон иногда видны темные полоски. Концы волокон расцеплены. Ширина от 0,01 до 0,05 мм (рисунок 18).



Рис. 18 Волокна нейлона

Волокна вискозного шелка цилиндрические, с гладкой поверхностью (рисунок 19).

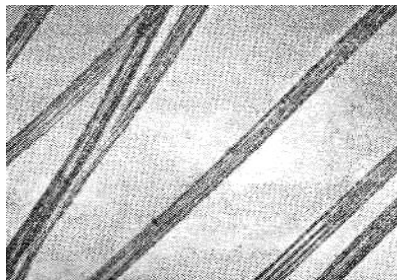


Рис.19 Волокна вискозного шелка

Макулатура. В настоящее время макулатура находит широкое применение для выработки основы для обоев, бумаги для

гофрирования и некоторых видов картона, таких, как хром-эрзац, для плоских слоев гофрированного картона, плоского склеенного картона, для кровельного, переплетного и чемоданного, обивочного водостойкого картона и др. Некоторые виды картона, например картон для плоских слоев, основа для плоского склеенного картона могут вырабатываться из 100 % макулатуры. Волокна макулатуры по сравнению с первичными волокнами короче, менее эластичны и меньше способны набухать. Использование макулатуры имеет экологическое значение, снижает стоимость продукции, но ухудшает такие показатели, как сопротивление разрыву, удлинение до разрыва, сопротивление излому и продавливанию. Одновременно с этим введение в композицию макулатуры приводит к снижению скручиваемости и повышает непрозрачность.

1.3. Процессы производства бумаги-основы

Наряду с композиционным составом по волокну процессы производства бумажной упаковки во многом определяют свойства конечной продукции.

Характер влияния той или иной стадии технологического процесса на качественные показатели бумаги представлен в таблице 5.

Таблица 5.
Показатели бумаги, зависящие от процессов производства

Показатель	Процесс					
	размол	проклейка канифольным клеем	наполнение	прессование	сушка	отделка на машинном каландре
1	2	3	4	5	6	7
Толщина	-	0	-	-	-	-
Плотность	+	0	+	+	+	+
Однородность структуры	+	0	+	+	0	+
Пористость	-	+	±	-	-	-

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
Прочность: механическая поверхности	+	- 0	- -	+	+	0 +
Удлинение до разрыва	±	-	- 0	±	±	+
Жесткость	+	-	-	+	+	-
Деформация при намокании	+	-	-	+	-	0
Скручивае- мость	+	+	-	+	+	+
Впитывающая способность	-	-	+	-	-	-
Гладкость	+	0	+	+	+	+
Белизна	-	-	+	-	-	0 -
Прозрачность	+	-	-	+	-	0 +
Степень проклейки	+	+	-	+	+	0 -

Примечание: + величина показателя увеличивается, - величина показателя уменьшается, 0 процесс не оказывает заметного влияния на показатель.

Стадии подготовки массы (размол, проклейка, наполнение) влияют на все качественные показатели бумаги. В процессе размола волокна приобретают способность образовывать прочные связи, в результате чего повышаются механические свойства бумажного полотна и изменяются все показатели, зависящие от прочности связи между волокнами или гибкости волокон, от плотности и упаковки их в полотно.

В процессе проклейки канифольным клеем наряду с гидрофобизацией, при которой повышается степень проклейки и уменьшается впитывающая способность, имеет место ослабление межволоконных связей и повышение пористости бумаги, что приводит к уменьшению механической прочности и деформации, а в некоторых случаях - к жесткости. При сильной проклейке повышается скручиваемость бумаги. Величина проклейки бумаги-основы колеблется от 0,25 до 2 мм.

При производстве многих видов бумаги и картона, предназначенных для нанесения на них покрытий как пигментных, так и полимерных, в массу вводят минеральные пигменты (каолин, тальк, диоксид титана, бланфикс и др.). Содержание наполнителей составляет от 3 до 20 %. Введение наполнителя вызывает ослабление межволоконных связей и, как правило, увеличение пористости полотна, что отражается на характере изменения показателей: уменьшается прочность, степень проклейки, жесткость, деформация при намокании, скручиваемость, прозрачность при одновременном увеличении степени белизны, однородности структуры и гладкости. Более подробно влияние наполнителей, пигментов и других вспомогательных веществ, используемых в производстве упаковочных материалов на основе бумаги, рассмотрено во второй главе.

1.4. Свойства бумаги-основы

В зависимости от назначения и применения бумага-основа характеризуется различными показателями, к основным из них относится структура, механическая прочность, деформационные и оптические свойства.

1.4.1. Структура бумаги

Структура бумаги определяется, прежде всего, расположением в ней волокон, проклеивающих и наполняющих веществ. Она характеризуется следующими показателями: однородность, пористость и гладкость.

Однородность структуры и свойства наружных слоев, которые должны быть ровными и эластичными, имеют очень важное значение при пропитке или нанесении покрытия. Недопустимым является плохой просвет, маркировка сетки и сукон, наличие узелков и сгустков, сорность. На поверхности основы не должно быть складок, морщин, вмятин, проколов, раковин, задиров и других механических повреждений, так как это приводит к неравномерному покрытию. В процессе каландрирования эти недостатки могут усугубляться вследствие появления залощенных пятен и отдельных выпуклостей.

Бумага, неравномерная по просвету, имеет неодинаковую влажность и толщину, проявляет склонность к короблению; нанесение покрытия на такую бумагу затруднено. Участки скопления

волокон при каландрировании уплотняются больше и поэтому в меньшей степени воспринимают покровный состав.

Разносторонность основы, выражающаяся в том, что с сеточной стороны в бумажном полотне в большей степени проявляется продольная ориентация волокон и полотно содержит меньше мелкого волокна, проклеивающих и наполняющих веществ, должна быть минимальной, так как приводит к скручиваемости полотна и различному восприятию покрытия.

Пористость. Одним из важнейших показателей бумаги-основы является пористость, которая определяет воздухопроницаемость, впитывающую и фильтрующую способности, сжимаемость и механические свойства. Пористость бумаги это отношение объема пор к общему объему бумаги. Для вычисления пористости предлагается следующая формула:

$$E = (1 - \frac{0,65}{\text{пухлость}}) \cdot 100\%,$$

где 0,65 - пухлость целлюлозы, см³/г; *пухлость* - отношение толщины бумаги (мкм) к массе 1 м² (г/м²).

Пористые, пухлые бумага и картон менее склонны к скручиванию и вследствие их большей упругости обеспечивают более равномерное каландрирование и лучшие условия для нанесения печати. В то же время для бумаги с определенными свойствами (газо-, воздухо-, паро-, жиронепроницаемыми) пористость должна быть минимальной. Если пористость бумаги-основы допустима при нанесении полимерного покрытия с целью придания продукции паронепроницаемости, то для получения влаго- и жиронепроницаемости минимальная пористость основы имеет решающее значение. Эти требования объясняются различием в механизме прохождения пара и жира через полимер и бумагу.

При использовании для облагораживания бумаги или картона горячих расплавов необходимы основы менее пористые, несколько уплотненные, так как в этом случае состав в большей степени остается на поверхности. Однако при чрезмерном уплотнении основы прочность закрепления состава уменьшается. Необходимая плотность (пористость) бумаги-основы обуславливается степенью помола массы, степенью ее

уплотнения и содержанием наполнителя. Плотность бумаги для обоев составляет 0,46—0,62 г/см³; мешочной бумаги, предназначенной для битумирования,— 0,48—0,53 г/см³; бумаги для парафинирования — 0,5—0,65 г/см³.

Пористость бумаги часто выражают через воздухопроницаемость; например, у мешочной бумаги для дублирования и битумирования она находится в пределах 200—400 мл/мин.

Бумага-основа должна иметь определенную впитываемость, которая обеспечила бы надежное закрепление покрытия на поверхности, исключаящее выщипывание. В то же время не должно происходить глубокого проникновения жидкости вместе со связующим или пленкообразующим веществом внутрь основы, так как в этом случае увеличивается количество наносимого покрытия и может иметь место ослабление сил сцепления пигмента с основой, вследствие чего бумага и картон с нанесенным пигментным слоем пылят. Поверхность бумаги-основы должна быть сомкнутой и не слишком пористой, со степенью проклейки от 0,75 до 1,25 мм при нанесении составов, содержащих растворимые пленкообразующие вещества (вязкие составы), и не менее 2мм при нанесении водных дисперсий.

Необходимая пористость бумаги и картона обуславливается как степенью помола и содержанием наполнителя (зольностью), так и степенью их уплотнения. В процессе каландрирования в значительной степени уменьшается количество пор на поверхности (диаметр поверхностных пор 10-100 мкм), в то время как внутренняя пористость (диаметр пор от 0,1 до 10 мкм) зависит, прежде всего, от степени разработки волокон в процессе размола.

Величина пористости, рассчитанная по приведенной выше формуле для различных видов бумаги-основы, в зависимости от ее назначения, может колебаться в достаточно широких пределах - от 30 до 90 %.

На практике о величине пористости обычно судят по показателю воздухопроницаемости или капиллярной впитываемости. Воздухопроницаемость характеризуется объемом воздуха, проходящего через определенную площадь бумаги в единицу времени в стандартных условиях, капиллярная впитываемость - по способности воды или водных растворов подниматься по капиллярам бумаги и выражается высотой (в миллиметрах), на которую в течение определенного времени поднимается жидкость по вертикально

закрепленной и нижним концом опущенной в жидкость полоске испытуемой бумаги.

Показатель воздухопроницаемости регламентируется для многих видов бумаги: основа упаковочной, копировальной, битумированной, для шлифовальных шкур и др.

Величина впитывающей способности приобретает особо важное значение, если бумага подвергается химической обработке (основа для пергамента), а также, если используется как фильтрующий или санитарно-гигиенический материал. Чаще всего этот показатель характеризуется величиной капиллярной впитываемости воды, миллиметр за единицу времени или впитываемостью при полном погружении (г воды/г бумаги).

Гладкость. В процессе обработки бумаги-основы большое значение имеет гладкость ее поверхности, т.е. степень ее непрерывности (сомкнутости). Согласно действующему стандартному методу гладкость поверхности бумаги определяется временем в секундах, требуемым для прохождения определенного объема воздуха между поверхностью бумаги и стеклянной полированной пластинкой.

Структура поверхности бумаги характеризуется макро- и микронеровностями: первые обусловлены неоднородностью толщины листа, местами скопления волокон или их разрежением, вторые - расположением фибрилл, характером их переплетения, усадкой бумаги, маркировкой и присутствием частиц наполнителя разных размеров. Вид неровностей определяет характер распределения толщины слоя покрытия поверхности листа.

Требования к величине гладкости поверхности зависят от свойств наносимого покрытия и способа нанесения. Однако гладкость не должна превышать определенного предела, выше которого наблюдается ухудшение закрепления покровного слоя на поверхности. Чрезмерно шероховатые поверхности нежелательны потому, что обуславливают увеличение расхода наносимого состава; кроме того, в этом случае увеличивается удержание в покрытии воздушных пузырьков. Отрицательное действие шероховатости поверхности бумаги проявляется в большей степени тогда, когда наносимый состав не смачивает поверхность бумаги-основы.

Обычно поверхность бумаги-основы перед покрытием имеет машинную отделку, и величина гладкости не превышает 60с. Высокая гладкость (не менее 200с) требуется для

равномерного формирования пленки при покрытии бумаги водными дисперсиями.

Повышенная шероховатость склеиваемой бумаги желательна, так как увеличивает механическую адгезию между слоями бумаги: клей заполняет углубления, проникает в поры склеиваемого материала и волокон и, затвердевая, образует связанную систему.

При нанесении покрытия из расплава более высокая адгезия наблюдается при использовании бумаги машинной гладкости со сравнительно шероховатой поверхностью.

Белизна поверхности бумаги-основы оказывает влияние на белизну покрытия, и тем в большей степени, чем меньше масса наносимого покровного слоя и чем ниже значения показателей преломления света пигментами, входящими в его состав. Для получения покрытия с высокой белизной желательно, чтобы степень белизны основы была не менее 80 %.

В некоторых случаях имеет значение химическая чистота основы. Так, например, при выработке бумаги, предназначенной для упаковки пищевых продуктов и металлов, в основе лимитируется содержание сульфат-ионов, хлорид-ионов и др.

1.4.2. Механическая прочность

Механическая прочность бумаги-основы характеризуется величинами напряжений, разрушающих ее структуру. Под напряжением понимается внутренняя сила, приходящаяся на единицу площади, которая сопротивляется внешней прилагаемой нагрузке.

Механическую прочность бумаги характеризуют различными показателями: в зависимости от характера прилагаемой силы различают сопротивление разрыву, излому, продавливанию, раздиранию и надрыву, истиранию и др.

При разработке требований в отношении прочности бумаги-основы учитывается не только необходимая прочность готового материала, но и изменение прочности (повышение или понижение), имеющее место в процессе обработки или переработки основы. Прочность бумаги-основы должна быть достаточной, чтобы выдержать те напряжения, которые возникают при проведении полотна через установку для нанесения или пропитки, через сушильное устройство и

оборудование для отделки. Бумага должна выдержать растягивающие усилия при одновременном воздействии тепла и набухания, в результате влияния растворителей или водной фазы из дисперсий.

Показатели, характеризующие прочность бумаги-основы, определяются, прежде всего, условиями эксплуатации готового материала. Так, для бумаги-основы для парафинирования, предназначенной для упаковывания пищевых продуктов и мелких металлических изделий на автоматах, гостирован показатель удлинения при разрыве в поперечном направлении (3,6-4,0 %), а у бумаги-основы, предназначенной для упаковки более тяжелых металлических изделий, - показатель сопротивления продавливанию (70-110 КПа); диазокопии технических чертежей в процессе эксплуатации подвергаются многократному изгибу, поэтому бумага-основа для светочувствительной бумаги должна обладать достаточно высоким показателем сопротивления излому, не менее 80-200 двойных перегибов; прочностные свойства бумаги для обоев во влажном состоянии определяют ее технические свойства при грунтовании водно-клеевыми пигментными составами и выклейке обоев, отсюда для влагопрочных обоев бумага-основа тестируется показатель разрушающего усилия во влажном состоянии (3,9-4,9 Н).

У многослойных видов бумаги и картона (бумага для упаковки и расфасовки пищевых продуктов, основа для абразивной бумаги, коробочный картон, картон для гладких слоев гофрированного картона и др.) верхние, внутренние и нижние слои должны быть прочно связаны во избежание расслоения и срыва слоя в процессе нанесения поверхностных покрытий и при переработке картона на различного рода картонажные изделия при фальцевании, рифлении, высечке шлиц, штамповании, склейке и сшивке.

При нанесении покрытий из водных растворов или дисперсий, а также в том случае, если при эксплуатации готового материала имеет место контакта с влагой, основа должна обладать определенной влагостойкостью. Это качество обеспечивается обычно введением канифольного клея в композицию бумаги (картона)-основы для мелования, бумаги для обоев, основы для ламинирования, основы для светочувствительной бумаги и т.д. Для придания бумаге влагопрочных свойств (фильтровальная бумага, основа для клеевой ленты, для шлифования шкурок и др.) в композицию вводят меламинаформальдегидную смолу

или пропитывают бумагу-основу латексно-смоляными композициями. Обычно влагопрочность определяют по показателю сопротивления разрыву при растяжении или продавливания после выдерживания в воде в течение определенного промежутка времени и выражают либо в единицах измерения, принятых для данного показателя, либо процентным отношением соответствующих показателей, установленных для бумаги во влажном и сухом состоянии.

1.4.3. Деформационные свойства

Деформационные свойства бумаги проявляются тогда, когда под действием напряжения изменяется форма и размеры образца без его разрушения. Относительная деформация - это отношение изменения размера к его первоначальному значению.

Деформационные свойства бумаги характеризуются следующими показателями: удлинение, упругость и жесткость.

Удлинение бумаги. Под удлинением бумаги понимают величину растяжения, претерпеваемого бумагой под действием приложенного усилия до разрыва.

Способность бумаги растягиваться под нагрузкой (удлинение бумаги) является одной из важнейших характеристик основы, подвергаемой обработке. Повышенная растяжимость бумаги способствует перераспределению напряжений, возникающих под действием прилагаемой нагрузки, предупреждая этим их опасную локальную концентрацию, которая может привести к разрушению бумаги.

На способность бумаги удлиняться положительно влияют длина и гибкость волокон и отрицательно - силы связи между ними. Все меры, приводящие к уменьшению вытяжки и увеличению усадки полотна на бумагоделательной машине, способствуют увеличению растяжимости бумаги. Увеличивают данный показатель также умеренное увлажнение бумаги и микрокрепирование. Эффективным средством повышения относительного удлинения бумаги является ее пластификация соответствующим увлажнением с добавкой пластификаторов (водные растворы глицерина, сорбита, маннита или гликолей).

Упругость бумаги. Под упругостью бумаги понимают способность ею испытывать обратимые деформации: после прекращения действия внешних сил мгновенно возвращаться в

исходное положение. Необходимые упругопластичные свойства придают бумаге и картону путем подбора соответствующего состава по волокну, характером и степенью помола полуфабрикатов, величиной уплотнения, ориентацией волокон в процессе отлива. Высокой упругостью обладают хлопковые волокна; сульфатные более упруги, чем сульфитные, небеленые более упруги, чем беленые.

Бумага с повышенной объемной массой характеризуется большей упругостью и меньшей пластичностью. Введение наполнителей в бумагу увеличивает ее пластические свойства.

Упругопластические свойства бумаги основы зависят от характера размола волокна, степени помола, величины уплотнения полотна, ориентации волокон в процессе отлива. Для получения требуемых пластических свойств волокно в размолотой бумажной массе должно быть сравнительно тонким и длинным и тщательно разработано, в массе должны отсутствовать пучки и грубые волокна, чтобы получить по возможности пористое, мягкое бумажное полотно, способное воспринять без разрушения значительную остаточную деформацию при свертывании. Бумага с повышенной плотностью характеризуется большей упругостью и меньшей пластичностью. Введение наполнителей в бумагу увеличивает ее пластические свойства, а введение смол, придающих влагопрочность, например меламинаформальдегидной, - упругость.

Жесткость бумаги. Под жесткостью бумаги понимают способность материала сопротивляться деформациям, возникающим под действием собственной массы и прилагаемых сил, характеризуется жесткостью.

Жесткость бумажного полотна зависит, прежде всего, от величины межволоконных сил связи и прямо пропорциональна его толщине в третьей степени. Поэтому увеличение межволоконных сил связи в бумаге за счет увеличения степени помола полуфабрикатов или путем введения крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и других веществ повышает жесткость материала. Введение наполнителя, уменьшение толщины бумаги и картона за счет их уплотнения, а также повышение влажности или введение пластификатора приводят к уменьшению жесткости материала.

Ориентация волокон при отливе в машинном направлении обеспечивает получение изделий с повышенной жесткостью при изгибе в этом направлении. Жесткость при изгибе, приобретающая

особое значение при изготовлении тары (пакетов, мешков, коробок и др.), зависит от жесткости индивидуальных волокон и в тем большей степени, чем меньше масса 1 м^2 бумаги. Жесткость многослойного картона зависит от жесткости наружных слоев, а также от числа слоев и их толщины.

Упругопластичные свойства и жесткость бумаги и картона являются определяющими при механических процессах обработки бумаги и картона и переработки их в изделия (рифлевка, фальцовка, биговка, тиснение, изготовление штор для фильтрующих элементов и др.), а также при эксплуатации готовых изделий (ящики, коробки и др.).

Готовые изделия в процессе их эксплуатации должны проявлять жесткость (сопротивляемость деформации под действием внешних сил и нагрузок) и упругость (способность после прекращения действия внешних сил возвращаться в исходное положение).

1.4.4. Оптические свойства

Оптические свойства бумаги характеризуются белизной и непрозрачностью.

Белизна бумаги-основы оказывает влияние на белизну покрытия, которое проявляется в большей степени тогда, когда меньше масса наносимого покровного слоя и ниже значения показателей преломления пигментов, входящих в его состав. Для получения покрытия с высокой белизной желательно, чтобы степень белизны основы была не менее 80 %. Степень белизны основы зависит прежде всего от белизны полуфабрикатов, используемых для ее производства, а также от количества и степени белизны введенного наполнителя.

Непрозрачность определяется, прежде всего, свойствами и объемом вводимого наполнителя, а так же зависит от вида и степени помола исходного волокнистого полуфабриката.

Высокую непрозрачность бумаге придают наполнители с высоким коэффициентом преломления, например титановые пигменты, из них рутил способен обеспечить непрозрачность бумаге даже при пропитке ее маслами или смолами.

1.4.5. Реакционная способность

Бумага-основа, предназначенная для химической обработки, изготавливается без введения проклеивающих и наполняющих веществ; к ней предъявляются особые требования по реакционной способности.

Реакционная способность бумаги-основы по отношению к химическим веществам, которыми она обрабатывается, прежде всего, обуславливается ее химическим составом и капиллярно-пористой структурой, как бумажного полотна, так и волокон, ее составляющих. Отсутствие лигнина и высокое содержание α -целлюлозы - одно из требований к полуфабрикатам, предназначенным для изготовления бумаги-основы для производства пергамента и фибры. Однако не менее важное значение имеет число капилляров, их диаметр и угол наклона. Большую реакционную способность в отношении пергаментирующих растворов сульфатной целлюлозы по сравнению с сульфитной объясняют тем, что сульфатная целлюлоза в процессе получения подвергалась обработке щелочью, которая оказывает разрыхляющее действие на структуру целлюлозы.

1.5. Требования, предъявляемые к бумаге-основе при различных способах ее обработки и переработки

Требования, предъявляемые к бумаге-основе, определяются свойствами, которые должен иметь конечный продукт, а так же зависят также от того, в каком виде наносится покрытие (в виде раствора, водной дисперсии, расплава), какого типа используется наносящее, дозирующее и разравнивающее устройство.

1.5.1. Требования к бумаге-основе, исходя из конечных свойств готовой продукции

Обратимся внимательнее к вопросу тех качеств, которыми должна обладать бумажная упаковка (при учете того, что для различных продуктов некоторые требования, как и их первоочередность, могут варьироваться).

Во-первых, бумага должна быть достаточно прочной. Способность упаковки не растягиваться, не собираться складками и не рваться должна быть прямо пропорциональна весу упакованного продукта. Чаще всего способность выдерживать определенный груз

рассчитывается с помощью специальных аппаратов, на которых предполагаемая упаковка подвергается ряду нагрузок.

Во-вторых, упаковка должна быть устойчива к истиранию. Важно, чтобы бумажные пакеты или другие виды упаковки были устойчивы к скольжению, особенно в тех случаях, если в обстоятельствах складирования или на полках магазинов эта продукция выставляется друг на друга. Чаще всего процесс истирания и скольжения предотвращается за счет специальных добавок и покрытий, таких как коллоидные силикаты.

Третьим фактором, особенно важным при дальнейшем осуществлении печати на упаковке и в целом влияющим на внешний вид будущего товара, является степень блеска и лощения бумаги. Для вопроса типографии этот момент, повторимся, важен особенно, так как в большинстве случаев качество печати напрямую зависит от него.

Четвертый показатель, устойчивость к проникновению влаги, к намоканию. Влагопрочную бумагу изготавливают путем добавления к бумажной массе полиамидных или полиаминных смол. Такие виды бумаги зачастую применяются для отделки внешних сторон коробок или многослойных мешков, которые подвергаются воздействию различных атмосферных условий.

Пятый показатель - необходимая степень блеска, матовости, прозрачности и белизны упаковочной продукции. Необходимо отметить следующее: несмотря на то, что сырье всегда подвергается процессу отбеливания, материал все равно сохраняет некоторый натуральный оттенок желтизны. Именно поэтому, во избежание явно заметной желтой тональности и для придания визуальной белизны, в дальнейшем большинство видов бумаги-основы оттеняются при помощи специальных голубых красок.

Использование в упаковке преимущественно отбеленных материалов увеличивает контрастность печати и обеспечивает наибольшую реальность цветов. Хотя всегда нужно принимать во внимание то, что для более легкого восприятия текста, нанесенного на упаковку или для достижения других специфических эффектов, преимущество на стороне более матового, а не блестящего покрытия, причем бело-голубой оттенок тоже не приветствуется. При необходимости последующего нанесения печати на упаковку, нужно учитывать то, насколько пригоден упаковочный материал для покрытия краской, размещение иллюстраций и т.д. Под этим подразумевается целый ряд характеристик, которыми должна

обладать бумага для нанесения на нее печати, среди которых такие как впитывающая способность для полиграфических красок и масел.

Бумага, используемая для упаковки продукты, которые могут оставить масляные пятна, должна быть устойчива к пропитыванию жиром. Чаще всего для таких продуктов в качестве упаковочного материала используется пергамент. Классическая технология производства пергамента и подпергамента направлена на то, чтобы сформировать из целлюлозных волокон сомкнутую структуру, в которой практически отсутствуют поры. Это достигается за счет высокой степени помола целлюлозного волокна и дополнительных стадий обработки бумажного полотна. И хотя сами целлюлозные волокна прекрасно смачиваются жирами, высокая сомкнутость волокон в структуре бумаги превращает материал в непроницаемый для жиров и масел.

Во многих случаях важно защитное свойство упаковки от светового и солнечного воздействия. Это касается устойчивости бумаги от выцветания или пожелтения при попадании на свет. В целом, любая упаковка должна соответствовать этим требованиям в высшей степени, для достижения этого в бумажной упаковке важно использование самого чистого сырья и стойких пигментирующих средств, красок.

Зачастую важным требованием к бумажной упаковке является возможность предотвратить испарение жидкости и, соответственно, порчу продукта. Для достижения этой цели бумага или картон должны комбинироваться с материалами, способными обеспечить эту защиту, такими как воск, полимерные пленки или алюминиевая фольга, используемые в качестве дополнительного покрытия.

Важен уровень pH-баланса в бумаге, то есть уровень кислотности, содержания щелочи или химической нейтральности материала. Бумага с низким уровнем pH (ниже 7) кислотна, она саморазрушается со временем, так что изготовление упаковки из этого материала — рискованный шаг. Бумага с уровнем pH, равным семи или нейтральным, обладает более хорошими характеристиками для долгой жизни. А щелочная бумага (pH примерно от 7 до 8,5) имеет наилучшие жизненные свойства, обладает всеми предпосылками для длительной сохранности в первоначальном виде.

На самом деле, все вышеуказанные свойства, которыми в той или иной степени должна обладать бумага, предназначенная для упаковки, взаимосвязаны. Другими словами, они постоянно взаимодействуют друг с другом, и не представляется возможным

преобразовать одно из них, без одновременного влияния на уровень другого.

1.5.2. Требования к бумаге-основе, при различных способах нанесения покрытий

При нанесении покрытий из водных растворов или дисперсий большое значение имеет влажность бумаги. Чрезмерно сухая или слишком влажная бумага-основа более склонна к скручиванию, что затрудняет процесс обработки. Обычно влажность основы находится в пределах 5-7%. При нанесении составов, содержащих растворы пленкообразующих веществ (вязкие составы), поверхность основы должна быть гладкой, сомкнутой и не слишком пористой, со степенью проклейки 0,5 -1,25 мм. При нанесении водных дисперсий степень проклейки должна быть не менее 2 мм. Основа должна равномерно впитывать наносимый состав и прочно закреплять его без проникновения на большую глубину.

Бумага-основа перед покрытием, как правило, имеет машинную отделку и величина гладкости ее не превышает 60 с. Более высокая гладкость требуется для равномерного формирования пленки при покрытии бумаги и водными дисперсиями.

При нанесении покрытия в виде лака, состоящего из синтетических смол и смеси высыхающих масел, основа должна иметь гладкую, с хорошей впитывающей способностью поверхность, желательно микропористую. В этом случае смола останется в основном на поверхности, что обеспечивает получение пленки с хорошим блеском. При нанесении лака в органическом растворителе поверхность основы должна быть сомкнутой и гладкой.

При использовании для облагораживания бумаги или картона горячих расплавов желательны уплотненные основы с минимальной пористостью, так как в этом случае состав в большей степени остается на поверхности. Однако при чрезмерном уплотнении основы прочность закрепления состава уменьшается. Более высокая адгезия наблюдается при использовании бумаги с невысоким содержанием наполнителя машинной гладкости со сравнительно шероховатой поверхностью. При нанесении покровного состава из расплава можно использовать неклееную бумагу-основу; в этом случае необходимость проклейки определяется условиями эксплуатации продукции.

При склеивании материалов с помощью водных адгезивов бумага-основа должна иметь определенную воздухонепроницаемость, чтобы обладать достаточной проницаемостью для прохождения при сушке жидкости, входящей в состав клея.

Для хорошего склеивания нескольких слоев бумаги или картона их поверхность должна быть машинной отделки, т.е. иметь определенную шероховатость. При склеивании бумаги с тонкой полимерной пленкой или фольгой поверхность бумаги должна иметь достаточную гладкость, чтобы приклеиваемый материал плотно прилегал к поверхности основы,

Бумага-основа, предназначенная для пропитки или химической обработки, должна обладать повышенной впитывающей способностью, обусловливаемой развитой капиллярно-пористой структурой (т.е. уплотнение основы противопоказано), быть однородной и иметь достаточную прочность, так как при процессе обработки основы прочность ее может быть существенно понижена. Влажность основы не должна превышать 3-6 %.

1.5.3. Требования к бумаге-основе, исходя из типа устройства, используемого для нанесения покрытий

Тип устройства для нанесения покрытий предъявляет свои требования к бумаге-основе. Так, при нанесении покрытия на скоростных устройствах шаберного типа (скорость 800 м/мин и выше) основа должна иметь повышенную механическую прочность, поэтому доля листовых полуфабрикатов в композиции бумаги не должна быть высокой.

Для скользящего шабера более предпочтительна тонкая бумага, поэтому для повышения ее непрозрачности рекомендуется вводить в композицию древесную массу в сочетании с сульфатной хвойной целлюлозой. При разравнивании нанесенного покрытия с помощью воздушного шабера рекомендуется использовать бумагу-основу с сомкнутой поверхностью, так как профиль покрытия в этом случае зависит от профиля поверхности бумаги.

При разравнивании щеточными устройствами необходимо использовать хорошо проклеенные основы, так как концентрация наносимого покрытия в этом случае небольшая и бумага должна иметь низкую впитывающую способность.

При нанесении покрытия дозирующей штангой, имеющей диаметр всего 6-8 мм, равномерность толщины и влажности, а также эластичность материала основы приобретают особенно важное значение.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируются волокна, применяемые в производстве упаковочных материалов на основе бумаги?
2. Перечислите бумагообразующие свойства волокон.
3. Какими свойствами должна обладать бумага-основа, используемая при различных процессах обработки и переработки бумаги и картона.
4. Какие требования, предъявляются к бумаге-основе, при различных способах нанесения покрытий
5. Объясните влияние α -целлюлозы на бумагообразующие свойства волокнистых материалов
6. Объясните влияние β -целлюлоза на бумагообразующие свойства волокнистых материалов
7. Объясните влияние гемицеллюлоз на бумагообразующие свойства волокнистых материалов.
8. Объясните влияние лигнина на бумагообразующие свойства волокнистых материалов.
9. Какие бумагообразующие свойства характерны для целлюлозы лиственных пород древесины?
10. Какие бумагообразующие свойства характерны для целлюлозы хвойных пород древесины?
11. Какие бумагообразующие свойства характерны для древесной массы?
13. Какие бумагообразующие свойства характерны для тряпичных волокон.
14. Какие бумагообразующие свойства характерны для волокон минерального происхождения?
15. Какие бумагообразующие свойства характерны для волокон химического (синтетического) происхождения?

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ УПАКОВКИ НА ОСНОВЕ БУМАГИ

2.1. Пигменты и наполнители

Пигменты и наполнители – это высокодисперсные неорганические и органические, нерастворимые в воде и дисперсных средах вещества, способные образовывать с пленкообразующими и связующими веществами покрытия.

Основное назначение пигментов – придать покрываемой поверхности гладкость, непрозрачность, белизну, повысить восприимчивость к печатным краскам и улучшить внешний вид бумаги и картона. Пигменты являются одними из основных компонентов покровного слоя при производстве мелованных видов бумаги и картона, декоративных обоев и некоторых видов бумаги для оргтехники и средств связи.

Наполнители в отличие от пигментов вводятся в покровные составы как вспомогательные компоненты. Они включаются в состав полимерного покрытия для придания ему непрозрачности, определенного цвета и хорошего товарного вида.

Разделение на пигменты и наполнители часто бывает условно. К наполнителям относят вещества с относительно низким показателем преломления ($n = 1,45 - 1,75$).

По происхождению пигменты (наполнители) делятся на природные, получаемые измельчением, обогащением или термической обработкой горных пород и минералов, и синтетические, получаемые в результате химических реакций.

По цвету различают ахроматические (белые, черные, нейтральные серые) и хроматические (все цветные) пигменты.

По химическому составу пигменты (наполнители) делят на оксиды, соли, металлы.

2.1.1. Белые пигменты (наполнители)

По масштабам применения для покрытий бумаги-основы белые пигменты (наполнители) занимают первое место.

Каолин – наиболее распространенный пигмент, применяемый в процессах обработки бумаги и картона. В большинстве случаев он является основным пигментом меловальных составов, что объясняется его способностью давать

покрытие, обладающее хорошим лоском, большой непрозрачностью, высокими печатными свойствами и сравнительно невысокой стоимостью.

Природный каолин (сырец) имеет неопределенный химический состав: содержание SiO_2 может колебаться от 45% до 74%, Al_2O_3 – от 16% до 40%, в качестве примесей могут быть оксиды железа, титана, магния, кальция, натрия, калия и др. (до 2%). Примеси эти нежелательны, так как снижают белизну каолина, повышают абразивность и его поверхностную активность. Поэтому каолины для использования в бумажной промышленности всегда подвергают обогащению.

Каолин сухого обогащения получают разделением высушенного и измельченного каолина в аппаратах типа циклон. Такой каолин имеет высокую полидисперсность и крупный размер частиц, применяется в основном для наполнения бумаги.

Каолин мокрого обогащения получают следующим образом: каолин-сырец диспергируется в воде в присутствии поверхностно-активных веществ, а затем разделяется на фракции путем осаждения, центрифугирования и сепарации с последующей сушкой. Для получения высоких сортов каолин отбеливают, чаще всего гидросульфитом натрия или цинка при расходе 0,5 – 1,0 % от массы пигмента. Белизна каолина увеличивается за счет восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} . Повышение белизны каолина достигается также добавлением к его суспензии оптических отбеливателей в количестве 0,05 – 0,50%.

Каолины химически инертны, мало абразивны, устойчивы до температуры 400°C , хорошо смачивается водой, так и органическими растворителями, относятся к пигментам, которые отличаются легкой диспергируемостью.

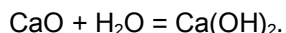
Карбонат кальция широко используется в процессе мелования бумаги и картона. Карбонат кальция (CaCO_3) встречается в двух кристаллических формах: кальцит и арагонит. Кальцит образует бесцветные гексагональные кристаллы, устойчивые до 90°C , арагонит – бесцветные кристаллы ромбической формы, переходящие при 400°C в кальцит.

Природный карбонат кальция получают путем размола высококачественных минералов, а затем фракционирования сухим или мокрым способом с последующей сушкой. Основной особенностью природного карбоната кальция является то, что, имея относительно невысокий коэффициент преломления, он

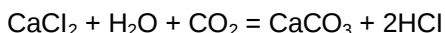
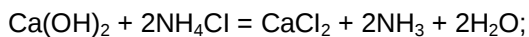
почти полностью рассеивает световые волны и дает покрытия, отличающиеся повышенной непрозрачностью.

По сравнению с каолином для карбоната кальция характерна повышенная белизна и высокая маслосъемность, которая определяет восприимчивость поверхности бумаги к впитыванию типографской краски. Однако карбонат кальция понижает водоудержание покровного состава, что приводит к преждевременному понижению её текучести в процессе нанесения. Поэтому природный мел используют только в сочетании с каолином или другими пигментами.

Осажденный карбонат кальция получают обжигом известняка при $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ для получения негашеной извести, а затем гидроксида кальция:



Гидроксид кальция подвергается очистке, фильтрации, а затем карбонизируется под воздействием CO_2 . Карбонат кальция может быть получен по следующей схеме:



Осажденный карбонат кальция имеет более высокую белизну, дисперсность, непрозрачность и маслосъемность, более низкую абразивность по сравнению с пигментами, полученными из природного мела. Он применяется главным образом для улучшения кроющей способности, белизны, пористости и восприятия краски мелованным слоем. Доля его от количества пигмента (наполнителя) составляет $10 - 20\%$, так как он снижает глянец бумаги и требует по сравнению с природным мелом повышенного расхода связующих.

Тальк относится к группе силикатов. Он является естественным минералом, образовавшимся в результате выветривания горных пород.

По своему химическому составу тальк представляет магниевую кислую соль метакремниевой кислоты. Состав талька в различных месторождениях различен: содержание SiO_2 колеблется в пределах $52 - 62\%$, $\text{MgO} - 23 - 33\%$. Примесями

талька чаще всего являются CaO , Al_2O_3 и оксиды железа, поэтому природный тальк бывает не только белого цвета, но и окрашен в зеленые или желто-красные тона.

Тальк химически инертен, в воде нерастворим и отличается повышенной гидрофобностью, вследствие чего его трудно диспергировать. Этот процесс протекает с большим количеством диспергатора и использованием смачивающих веществ. Однако добавка до 30% талька в каолиновый состав не вызывает затруднений при диспергировании.

Одним из наиболее интересных свойств талька является его способность повышать впитываемость типографской краски. Как самостоятельный пигмент (наполнитель) тальк применяется редко, обычно его добавляют к другим пигментам.

Сульфат бария (BaSO_4) встречается в природе в виде минерала барита. Кристаллы сульфата бария бесцветные, ромбической формы. Природный сульфат бария отличается грубозернистостью и низкой кроющей способностью с водными связующими. В качестве компонента покровного состава он находит применение в производстве обоев цветных декоративных видов бумаги.

Сульфат бария редко применяется в виде природного материала (барита), обычно используют искусственный продукт – тонко дисперсный осажденный сульфат бария – бланфикс. Бланфикс получается при смешивании водных растворов BaS и BaCl_2 с Na_2SO_4 . Этот пигмент (наполнитель), отличающийся высокой белизной, химической стойкостью, однородностью состава, повышенным коэффициентом преломления, добавляется к каолину в количестве 30 – 50% при выработке мелованной продукции, предназначенной для высокохудожественных изделий. Бланфикс обладает хорошей адсорбционной способностью, вследствие чего он широко применяется в качестве наполнителя в красочных лаках. В качестве самостоятельного пигмента применяется при выработке фотобумаги и фотокартона. Бланфикс придает покрытию мягкость, повышенную сомкнутость и плотность, высокую белизну, способствует высокой степени отделки и повышает непрозрачность слоя.

Белый пигмент, или сатинвейс (сатинит) – искусственный пигмент (наполнитель), по химическому составу является сульфоалюминатом кальция.

Его формула: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Основными компонентами для получения сатинита являются известь CaO и соли алюминия: алюминий серноокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, квасцы алюминиево-калиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или алюминиево-аммиачные $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Основное требование к исходному сырью – это его чистота, отсутствие посторонних и окрашивающих примесей. Для связывания водорастворимых окрашивающих примесей в реакционную смесь вводят комплексообразующие соединения, например: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, трилон Б. Сатинвейс используют в виде пасты концентрацией 25 – 30% или в виде порошка с сухостью, не превышающей 85%.

К наиболее важным свойствам пигмента (наполнителя) относятся: высокая дисперсность и белизна, способность сообразать бумаге яркий белый цвет и высокий лоск, образовывать микропористое покрытие с высокой непрозрачностью, хорошим красковосприятием, водоустойчивостью, повышенным сопротивлением к истиранию. Все это делает незаменимым его в покрытии высококачественных иллюстрационных видов бумаги.

Цинковые пигменты (оксид цинка, литопон, сульфид цинка) вводят в мелованные составы в тех случаях, когда необходимо получить непрозрачное покрытие высокой степени белизны; эти пигменты (наполнители) значительно утяжеляют покровный слой.

Оксид цинка (ZnO) – белый порошок, имеет гексагональную кристаллическую структуру, форма частиц – от зернистой до игольчатой. Получают оксид цинка путем окисления паров цинка кислородом воздуха или восстановлением цинкосодержащего сырья оксидом углерода.

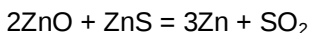
Оксид цинка имеет чисто белый цвет и высокую степень белизны, он поглощает УФ-лучи, особенно в области 360 нм и обладает высокой фотохимической активностью. Оксид цинка имеет амфотерный характер, он растворим как в кислотах, так и в щелочах, но не растворим в воде. При хранении во влажной атмосфере поглощает углекислый газ и постепенно на поверхности частиц образуется слой основного карбоната цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, что ухудшает пигментные свойства оксида цинка и увеличивает содержание в ней водорастворимых солей.

Оксид цинка находит применение в производстве обоев, декоративных видов бумаги и электрофотографической бумаги в качестве фотополупроводникового материала. Этот пигмент (наполнитель) рекомендуется использовать тогда, когда надо

придать водостойкость протеиновым связующим или ускорить высыхание карбоксилированных латексов.

Литопон $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$, эквимолекулярная смесь сульфида цинка (28,4%) и сернокислого бария, получаемого соосаждением из растворимых в воде солей: BaS и ZnSO_4 .

Литопон отличается высокой белизной, хорошей укрывистостью, но он не светостоек, под воздействием солнечных лучей он приобретает серую окраску, которая очень медленно в темноте может исчезнуть. Потемнение наблюдается только в присутствии ZnO и происходит на свету по следующей реакции:



Выделившийся в результате реакции металлический цинк придает пигменту серую окраску. С течением времени он может окислиться в ZnO белого цвета и тогда серый оттенок пигмента исчезает. Для получения светостойкого литопона после прокаливания из него удаляют ZnO , растворяя его слабой 2%-ной соляной или серной кислотой с последующей промывкой.

Литопон нейтрален, не ядовит, в воде нерастворим, щелочи на него не действуют, неорганические кислоты могут разлагать ZnS с выделением H_2S .

Литопон применяется для пигментирования с любыми пленкообразователями и связующими. Особенно он пригоден для вододисперсионных составов, так как не вызывает коагуляции. Сульфид цинка обладает люминесцентными свойствами и поэтому используется при производстве декоративных бумаг.

2.1.2. Цветные пигменты (наполнители)

Цветные пигменты по цвету разделяются на три группы:

- желтые, оранжевые, красные, коричневые пигменты (природные железооксидные пигменты, синтетические железооксидные пигменты, свинцовые крона, цинковые крона);
- синие и зеленые пигменты (ультрамарин, железная лазурь, оксиды хрома);
- черные пигменты (технический углерод, черни, черные железооксидные пигменты).

Цветные пигменты (наполнители) применяются главным образом при изготовлении декоративных видов бумаги, обоев, черные – копируемых видов бумаги.

Пигменты желтые, оранжевые, красные, коричневые представлены двумя обширными группами химических соединений: оксидами железа и хроматами металлов (свинца, цинка и др.), известных под общим названием крона. Общая характеристика железистооксидных пигментов приведена в таблице 6.

Таблица 6

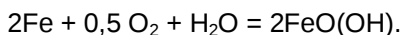
Характеристика природных железистооксидных пигментов

Пигмент	Цвет	Химический состав
Охра	От светло до темно-желтого и коричневого, после прокаливании (500-700 ⁰ С) - красный	Силикаты, содержащие оксид или гидрат оксида железа
Сиена	Более ярко выраженный коричневый оттенок по сравнению с охрой	Силикаты, содержащие Fe ₂ O ₃ и MnO ₂
Сурик	От коричневого до коричнево-красного	Оксид железа Fe ₂ O ₃ (75-87%) с примесями алюминия и кварца.

Природные железистооксидные пигменты издавна применяются для цветных пигментированных покрытий. Они отличаются высокой атмосферо-, свето- и щелочестойкостью, химической инертностью и нетоксичностью.

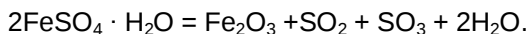
Указанные свойства и невысокая стоимость природных пигментов обуславливают широкое использование их, но вследствие непостоянства состава, а, следовательно, и свойств, природные пигменты заменяются синтетическими железистооксидными пигментами.

Желтый железистооксидный пигмент по своей природе является гидратом оксида железа (III), получают окислением металлического железа кислородом воздуха в растворе сульфата железа по реакции:



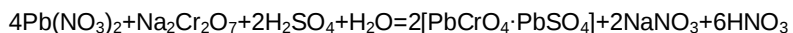
Желтый железистооксидный пигмент отличается высокой укрывистостью, красящей способностью, атмосферо- и светостойкостью.

Красный железоксидный пигмент – это оксид железа (III), получают его чаще всего термическим разложением железного купороса с предварительной его дегидратацией до одноводного сульфата во избежание спекания конечного продукта:



Пигмент атмосферо- и светостоек.

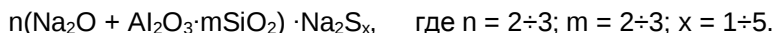
Свинцовые и цинковые кроны – нерастворимые или плохо растворимые в воде соли, в кристаллической решетке которых содержатся ионы CrO_4^{2-} . Цвет всех хроматов меняется от лимонно-желтого до красного. *Свинцовые кроны* представляют собой изоморфную смесь хромата и сульфата или оксид свинца. Получают их совместным осаждением хромата и сульфата свинца из растворов свинцовых солей основного нитрата, основного нитрил-нитрата, ацетата и основных ацетатов свинца различной основности.



Недостатком свинцовых кронов является способность их изменять цвет под действием света. *Цинковые кроны* представляют собой основные хроматы цинка. Получают их главным образом обработкой предварительно диспергированного в воде оксида цинка раствором бихромата калия, подкисленного серной или соляной кислотой. Цинковые кроны не применяются в водных дисперсиях, так как обладают заметной растворимостью в воде и высокой реакционной способностью.

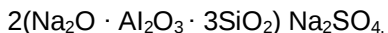
К **синим и зеленым пигментам** (наполнителям) относятся ультрамарин, железная лазурь и оксиды хрома.

Синтетический ультрамарин представляет собой алюмосиликат натрия, содержащий серу общей формулы:



Получают его термическим способом: тонкоизмельченную брикетированную шихту, состоящую из каолина, диоксида кремния, соды, серы и угля или другого восстановителя, подвергают восстановительному обжигу, а затем окислительному обжигу, где происходит удаление избыточной серы. Обожженный

полуфабрикат подвергается мокрому размолу, промывке от водорастворимых солей, гидросепарации и сушке. В зависимости от условий термической обработки исходных компонентов, а также соотношения в них $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ состав и цвет ультрамарина могут колебаться в значительных пределах. Ультрамарин может быть белым, зеленым, синим, фиолетовым и красным. Практическое значение имеет высококремнистый многосернистый продукт насыщенного синего цвета, отвечающий составу:

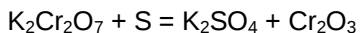


Ультрамарин неядовит, устойчив к действию света, воздуха, высоких температур, щелочей, но легко разлагается даже органическими кислотами с выделением H_2S . Ультрамарин малоукрывист, но термо- и светостоек, отличается насыщенным цветом и высокой интенсивностью, которая увеличивается с повышением дисперсности.

Железная лазурь – минеральный пигмент, представляющий собой железную соль железосинеродистой кислоты с примесью $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и воды. Получают её осаждением из растворов ферроцианида калия и сульфата железа в кислой среде с последующим окислением осадка кислородом воздуха или бертолетовой солью. Цвет лазури изменяется от темно-синего с бронзовым блеском до светло-синего. Со свинцовыми и цинковыми кронами дает широкую гамму зеленых цветов – от светло-салатных до темно-оливковых.

Железная лазурь нерастворима в воде, слабых минеральных кислотах, спирте, эфире, но легко разрушается даже слабыми щелочами. Вследствие высокой дисперсности железная лазурь очень интенсивна, относительно светостойка.

Оксид хрома – оливково-зеленый пигмент, содержащий 99,5% Cr_2O_3 . Получают пигмент термическим способом, восстанавливая дихромат калия серой или углеродом при 800 – 900⁰С по следующей реакции:



Оксид хрома обладает стойкостью к действию кислот, щелочей, света, высокой температуры и агрессивных газов, атмосферостоек, высокоукрывист, но обладает абразивностью и

трудно диспергируется, совместим со многими пигментами (наполнителями).

К **черным пигментам** относится технический углерод (сажа). Сажа – твердый тонкодисперсный пигмент черного цвета, представляющий собой продукт неполного сгорания природного газа или термического разложения ароматических и алифатических углеводородов с природным газом. Как пигмент сажа отличается глубоким черным цветом, очень хорошей укрывистостью и интенсивностью (красящей способностью), высокой атмосферо-, свето-, термо- и химической стойкостью. Сажа почти полностью поглощает световые лучи в видимой области спектра, а также ИК-лучи и УФ-лучи. Частицы сажи образуют прочные агломераты, для разрушения которых при диспергировании требуются значительные механические усилия. Все это придает покровным составам большую структурную прочность и вязкость. С целью улучшения диспергируемости сажу подвергают дополнительной окислительной обработке кислородом воздуха при 430 – 450⁰С. Для диспергирования сажи применяют поверхностно-активные вещества.

2.1.3. Металлические пигменты (наполнители)

Металлические пигменты представляют собой порошки (пудры) алюминия, меди, свинца, цинка. Получают пигменты распылением расплавленного металла или тонким измельчением. Пудры имеют естественный цвет металла, или цвет, приобретенный в результате термической или химической обработки пудр, или путем окрашивания спиртовыми растворами анилиновых красителей.

Металлические пигменты характеризуются высокой светостойкостью, укрывистостью и большой отражательной способностью и электропроводностью. Металлическое покрытие непроницаемо для ультрафиолетовых лучей и влаги, поэтому оно защищает связующее от разрушения, обеспечивая высокую прочность и сохранность покрытия долгое время.

Металлические пигменты находят применение при производстве обоев, декоративных и упаковочных видов бумаги, а также бумаги для оргтехники и средств связи, используемой в различных приборах для принятия и хранения информации.

2.1.4. Слюдавые пигменты

Слюдавые пигменты относятся к алюмосиликатам щелочных или щелочноземельных металлов слоистой структуры, имеют форму кристаллов, близкую к гексагональной, с непрерывными слоями из тетраэдров SiO_4 . Способность слюды к расщеплению в виде тонких чешуек объясняется совершенной спаянностью в одном направлении. Для покрытий применяются слюдяные материалы определенного химического состава: флогопит $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{Fe})_2$ и мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Слюдавые порошки отличаются высокой кроющей способностью, а также хорошей термо-, свето- и химической устойчивостью и находят применение в производстве обоев, декоративной бумаги, рубероида, электроизоляционных материалов.

Слюда в виде листочков составляет основу перламутровых пигментов, которые используются вместо дорогого натурального перламутра, изготавливаемого из рыбьей чешуи. Современные перламутровые пигменты являются оболочковыми (на поверхность частиц наносится тонким слоем другое вещество). Основу таких пигментов составляют тонкие, толщиной не более 0,15 мкм листочки слюды, покрытые полупрозрачным слоем оксидов металлов. Максимальный световой эффект жемчужного отражения достигается только при параллельном расположении пластинчатых частиц пигмента в покрытиях (при листовании).

2.1.5. Люминесцентные пигменты (наполнители)

В основе действия пигментов для светотехнических покрытий лежит явление люминесценции – способности веществ преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение. Люминесцентные пигменты применяются в производстве специальных картографических видов бумаги, декоративных циферблатов и др. Различают пигменты флюоресцирующие и фосфоресцирующие.

Флюоресцирующие пигменты. Флюоресценция - выделение излучения с определенной длиной волны (цветом) за счет поглощения дневного света. Флюоресцирующие красители и пигменты трансформируют энергию, поглощаемую из УФ-лучей и видимых коротковолновых лучей дневного света в видимые

световые лучи с максимумом в длинноволновой части спектра, которые суммируются с избирательно отраженными лучами падающего света, благодаря чему отраженные лучи становятся в 1,5 – 2 раза ярче, чем у обычных пигментов. В качестве флюоресцирующих пигментов чаще всего используют красители трифенилметанового ряда, переведенные в нерастворимое состояние.

Фосфоресцирующие пигменты. Фосфоресценция – способность вещества излучать свет после прекращения светового воздействия. В качестве фосфоресцирующих пигментов временного действия используют химически чистый сульфид цинка с добавкой металла-активатора (висмута, меди, марганца, свинца) в количестве 0,001 – 1%. Внедрение металла-активатора в кристаллическую решетку проводят в присутствии хлоридов и фторидов металлов с целью облегчения равномерного распределения активатора в пигменте. При действии света на фосфоресцирующие пигменты имеет место усиленный переход электронов на орбиты, отвечающие повышенному энергетическому состоянию. После прекращения светового воздействия идет обратный процесс, сопровождающийся выделением квантов света.

Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия способны излучать свет в отсутствие светового воздействия за счет внутреннего источника энергии. Они представляют собой химически чистый сульфид цинка смешанный с небольшим (сотые доли процента) количеством радиоактивной соли радия, радиотория, мезотория и их смесей. Радиоактивные источники являются источником α -частиц, которые вылетают из атомов с очень большими скоростями и при ударе о грани кристалла сульфида цинка за счет сильного механического воздействия вызывают вспышку света. Достаточно большое число таких вспышек приводит к появлению равномерного свечения всей поверхности, подвергающейся излучению. Фосфоресцирующие пигменты большого периода свечения чувствительны к воде, поэтому их используют в лаковых покрытиях.

2.1.6. Влияние пигментов (наполнителей) на свойства упаковочных материалов на основе бумаги

Толщина и объемный вес бумаги. Толщина бумаги снижается при введении пигментов (наполнителей), а объемный вес увеличивается.

Упругость, мягкость и гладкость бумаги. Почти все пигменты (наполнители) делают бумагу менее упругой, более мягкой и гладкой. Исключение составляет гипс, который придает бумаге жесткость и звонкость, поэтому его не рекомендуется применять для наполнения бумаги для печати, но используют для писчей и почтовой бумаги.

Белизна бумаги. Белизна одного и того же вида природного пигмента (наполнителя) бывает различной в зависимости от его месторождения. В производстве упаковочных материалов на основе бумаги применяются обычно пигменты (наполнители), имеющие более высокую белизну, чем волокно. Для производства промышленных видов бумаги, для которых цвет не имеет значения (преследуется только цель замены части волокна более дешевым минеральным сырьем) применяют, как правило, более дешевые темноокрашенные пигменты. При одной и той же белизне пигментов и равном содержании их в бумаге, её белизна может быть различной – она зависит от осветляющего действия наполнителей. В свою очередь, осветляющее действие наполнителя в основном зависят от степени дисперсионности и кроющей способности пигментов. По этой причине, грубодисперсные пигменты (гипс) придают бумаге меньшую белизну, чем мелкодисперсные пигменты. Наибольшей кроющей способностью обладают титановые пигменты, сульфид цинка.

Непрозрачность бумаги. Пигмент (наполнитель), введенный в бумажную массу, увеличивает оптическую неоднородность бумаги и понижает её прозрачность. Причем, чем больше коэффициент преломления пигмента отличается по значению от коэффициента преломления волокна, и чем выше степень дисперсности пигмента, тем он больше повышает светонепроницаемость бумаги.

Механическая прочность. Такие показатели как сопротивление бумаги разрыву, излому и продавливанию, при введении в неё пигмента (наполнителя) падают прямопропорционально увеличению количества введенного

пигмента. При этом больше всего падает сопротивление бумаги излому.

Проклейка бумаги. Наполнители ухудшают проклейку бумаги, поэтому при выработке хорошо проклеенной бумаги, количество вводимого пигмента (наполнителя) ограничено. Природа пигмента также может влиять на проклейку бумаги. О количестве наполнителя в бумаге судят по её зольности.

2. 2. Связующие вещества в покровных составах

Связующими называют вещества, которые вводят в состав пигментного покрытия для связи частиц пигмента в сухом покровном слое и обеспечения их прочного соединения с поверхностью бумаги и картона.

В кроющих суспензиях связующие находятся в гидрофильном состоянии, способствуют удерживанию пигментов во взвешенном состоянии, определяют или оказывают влияние на истечение кроющей суспензии, регулируют степень её водоудержания. В этом случае к связующему веществу предъявляются следующие требования: хорошая растворимость или диспергируемость в воде, оптимальное влияние на свойства текучести и водоудержание, придание стабильности меловальной массе, отсутствие пенообразования, устойчивость к изменениям температуры, биологическая устойчивость.

В готовом покрытии связующее вещество создает когезию между отдельными частицами пигментов и адгезию между бумагой-основой и покровным слоем. Для обеспечения качества покрытия к связующему предъявляются следующие требования: хорошая пленкообразующая способность для предупреждения проникновения покровной суспензии в основу, высокая связующая способность для обеспечения высокого показателя прочности на выщипывание покрытий, светоустойчивость и сохранение высокой белизны после сушки, нерастворимость в воде и хорошая впитываемость печатных красок, эластичность и способность к ложению, отсутствие запаха.

Все связующие вещества можно разделить на природные и синтетические.

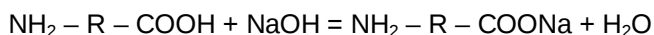
К **природным связующим** относятся протеины (казеин, животный клей), крахмал и его производные, водорастворимые

эфир целлюлозы. Природные связующие растворимы в воде, обладают определенной температуроустойчивостью и механической стабильностью. Природные связующие, являясь поверхностно-активными веществами, выполняют роль защитного коллоида. Они повышают вязкость покровных составов, но и дают плотные и прочные покрытия, хорошо воспринимающие печатные краски. Недостатком их является то, что они снижают белизну, непрозрачность бумаги, лоск, дают пенящиеся суспензии, а также подвержены воздействию микроорганизмов.

Казеин – фосфопротеид, главный компонент молока. Это высокомолекулярное соединение, состоящее из смеси многоосновных аминокислот. Главной составной частью казеина является глютаминовая кислота. Казеин содержится в молоке в виде кальциевой соли и отчасти фосфата кальция.

По способу получения казеин делится на два вида: сычужный, получаемый действием ферментов коровьего желудка и кислотный, получаемый действием молочной, уксусной, серной или соляной кислоты. Для качества казеина важно минимальное содержание в нем свободных кислот, так как высокая кислотность казеина может привести к распаду белка. Избыток жира отрицательно влияет на связующую способность казеина. Содержание жира должно находиться в пределах 1,5 – 3,0%, содержание золы не более 4,0%. Повышенное содержание золы приводит к увеличению вязкости раствора казеина.

Обычно растворение казеина проводят в щелочных растворах аммиака, буры, кальцинированной и каустической соды с образованием непрозрачного, но однородного коллоидного раствора:



Получаемый казеинат является основным связующим веществом. Вид щелочи оказывает существенное влияние на свойства клея и покрытия: гидроксид натрия дает клеи темные, покрытия получают прозрачные, плотные, но хрупкие; карбонат натрия – пленки плотные, плохо воспринимающие лоск; аммиак – пленки прочные, плотные, легко задубливаемые и нейтральные, так как аммиак испаряется при сушке. Недостатком клеев, приготовленных на аммиаке, является их повышенная вязкость и легкая сгущаемость.

Казеин обладает следующими достоинствами: высокой адгезионной способностью, стабильной вязкостью, хорошим диспергирующим действием на пигменты, малым влиянием на цвет пигмента в покрытии, придает прозрачность покрытию и высокую прочность на истирание во влажном состоянии, легко подвергается отделке после каландрирования. Ценное свойство казеина - способность придавать покрытию высокую водостойкость при добавлении дубителя.

Недостатком казеина как связующего вещества являются: биологическая неустойчивость, тенденция растворов и суспензий на его основе к вспениванию, дает высоковязкие составы с высокой водоудерживающей способностью; пленки на его основе хрупки, поэтому обязательно использование пластификаторов.

Казеин применяют в качестве связующего при производстве высококачественной мелованной бумаги, предназначенной для офсетной или высокой печати. Водостойкие покрытия с использованием казеина в качестве связующего используются в производстве моющихся обоев и цветных декоративных видов бумаги.

Животный клей – это высокомолекулярное белковое вещество, получаемое путем вываривания обезжиренных костей животных и роговых стружек (костный клей), недубленых и задубленных обрезков кож, мышц, сухожилий. Глютин обладает свойством набухать в холодной воде, при дальнейшем нагревании её до 50 – 60⁰С растворяется, образуя коллоидные растворы, которые после охлаждения превращаются в упругую студенистую массу, обладающую высокими связующими свойствами. Выпускают животные клеи в виде плиток влажностью не выше 17% и в виде густой массы влажностью не менее 41%. Пересушенный клей имеет пониженную связующую способность.

Основными свойствами, характеризующими качество животного клея, является вязкость, пенистость, содержание жира, зольность, влажность и биологическая активность. Животный клей всегда содержит некоторое количество жира, который отрицательно влияет на его свойства. Максимально допустимое количество жира 0,5%. Чем меньше минеральных примесей, тем выше качество клея. Большим дефектом животного клея является подверженность загниванию при повышении влажности более 17% и температуры выше 15⁰С. Для предотвращения этого процесса к нему добавляют антисептики. По адгезионной способности

животный клей подобен казеину, но покрытия на его основе менее водостойки, так как глютин является очень гигроскопичным веществом. Кроме того, покрытия с животным клеем дают значительную объемную усадку. Одним из достоинств животного клея является то, что он при застудневании образует твердый гель, сплошь покрывающий поры бумаги, значительно повышая сопротивление излому и продавливанию бумаги, при этом поверхность приобретает более высокий лоск.

Животный клей находит применение в качестве связующего в составах для грунтования обоев и для получения металлизированных видов бумаги, а также в качестве адгезива при производстве гуммированной бумаги и клеевых лент.

Крахмалы составляют один из наиболее многочисленных классов водных связующих, применяемых в бумажном производстве.

Крахмал – это смесь полисахаридов, встречающихся в растениях в виде зерен. Его общая формула $[C_6H_{10}O_5]_n$. Полисахариды крахмала можно разделить на две главные фракции: амилозу и амилопектин. Макромолекулы амилозы представляют собой линейные и малоразветвленные цепи. Молекулярная масса находится в пределах от 32000 до 160000, легко растворяется в теплой воде и дает маловязкие растворы. В водных растворах амилоза нестабильна и выпадает в осадок; дает пленки с высокой прочностью и эластичностью. Макромолекулы амилопектина сильно разветвлены. Молекулярная масса находится в пределах от 100000 до 1000000, легко растворяется при нагреве, растворы имеют высокую вязкость и прозрачность; дает хрупкие, непрочные пленки, легко растворяющиеся в воде.

В промышленном масштабе крахмал получают из картофеля и кукурузы путем специальной гидротермической обработки перетертой картофельной или кукурузной массы с последующим промыванием, а затем отстаиванием и высушиванием полученного крахмала. Применение природного крахмала в качестве связующего вещества затруднено в связи с повышенной вязкостью его растворов и склонностью к образованию осадка при хранении и охлаждении клейстера, поэтому на практике в основном используют модифицированные крахмалы.

В качестве **синтетических связующих** широко используют поливиниловый спирт, а также водные дисперсии полимеров

(латексы) на основе винилацетата, бутадиен-стирола, акрилатов и метакрилатов. Синтетические связующие уменьшают вязкость и водоудержание покровных составов, способствуют получению эластичного покрытия с небольшой способностью к поглощению типографской краски, но с хорошей прочностью на выщипывание. За исключением поливинилового спирта, синтетические связующие нерастворимы в воде. Они устойчивы к воздействию энзимов и микроорганизмов, но чувствительны к изменениям температур, обладают ограниченной механической стабильностью.

Потребность в связующих зависит от величины частичек, удельной поверхности, химического состава, массы и объема пор пигмента. Самой малой потребностью в связующем обладают TiO_2 и BaSO_4 , требующие для закрепления 12 – 13% казеина, каолина 17%, максимальный расход связующих наблюдается для карбоната кальция – 20 – 30% и белого пигмента – 35 – 50% вследствие пористого строения частичек этих пигментов. Расход связующего зависит также от пористости поверхности волокнистой основы и степени проклейки.

При приготовлении меловальных составов необходимо вводить минимальное количество связующих веществ, обеспечивающих заданные свойства бумаги. Это требование объясняется высокой стоимостью связующих по сравнению с пигментами и ухудшением оптических характеристик и отделки бумаги при их передозировке.

Поливиниловый спирт (ПВС) благодаря своей высокой связующей способности находит все большее применение в меловальных составах.

В качестве связующего ПВС используется в виде водных растворов. Расход его не превышает 2 – 8% от массы пигментов. ПВС можно применять в смеси с крахмалом, казеином или латексом. ПВС как связующее обладает следующими положительными свойствами: устойчив к процессам окисления и разложения; способствует получению стабильных и однородных кроющих суспензий; придает покрытию хорошую впитываемость краски; обладает флуоресцентным отбеливающим эффектом; придает покрытию оптические свойства: непрозрачность; белизну; яркость тона; отсутствие ненасыщенных связей в молекуле спирта обеспечивает хорошую светостойкость покрытию и проницаемость для УФ-лучей.

Недостатком ПВС являются его сложные реологические свойства. При приготовлении смесей, содержащих поливиниловый спирт, наблюдается явление «шока», т.е. резкое повышение вязкости их уже при небольших добавках ПВС. Структурирование дисперсии препятствует нанесению покровного состава на высокоскоростном оборудовании. Свести до минимума это явление можно, если при диспергировании пигмента вначале прибавить небольшое количество низковязкого ПВС, а затем необходимое количество ПВС с высокой вязкостью. Большое число гидроксильных групп в молекуле ПВС обеспечивает высокую жиро- и маслостойкость покрытий, но недостаточную их водостойкость. Для устранения этого недостатка ПВС модифицируют непредельными двухосновными кислотами или водорастворимыми феноло- и меламинаформальдегидными олигомерами.

Синтетические латексы. Латексы – это водные коллоидные системы каучукоподобных полимеров, содержащие сферические частицы полимера диаметром порядка 10^{-6} - 10^{-5} см, которые вводят во все пигментные составы в качестве связующих, что позволяет уменьшить расход крахмала и казеина – дефицитных пищевых продуктов. Синтетические латексы получают методом эмульсионной полимеризации диеновых углеводородов, например, этилена, бутадиена, или чаще их сополимеризацией с виниловыми углеводородами, например, бутадиена со стиролом.

Латекс придает поверхности бумаги более высокие показатели гладкости, лоска, впитывающей способности по отношению к печатным краскам, сопротивления выщипыванию и истиранию. Латексы обладают высокой технологичностью, так как поступают на предприятия в готовом виде, имеют низкую вязкость, стабильные свойства, устойчивость к биологическому разрушению. Латексы термопластичны, поэтому в процессе сушки и горячего каландрирования происходит растекание покровного слоя и покрытие получается сомкнутым, гладким и с высоким лоском, хорошо воспринимающим печатные краски и очень эластичным, что отпадает надобность в пластификаторах. При этом уменьшается отслаивание пигментного слоя от основы и образование трещин на сгибе.

К недостаткам латексов следует отнести то, что они пенятся, могут иметь запах, температуронеустойчивы; при введении пигментов и при механическом воздействии могут нарушаться

адсорбционные слои эмульгатора на поверхности глобул каучука и тогда система может коагулировать. Поэтому перед введением латекса в покровную суспензию для его стабилизации необходимо добавить гидрофильный полимер. Синтетические связующие являются плохими акцепторами оптических отбеливателей, которые в этом случае мигрируют к поверхности бумаги-основы, оказывая при этом незначительный отбеливающий эффект.

2.3. Проклеивающие вещества

Клеящим веществом, или адгезивом, называется вещество, которое способно смачивать поверхности, подлежащие соединению, и при переходе из жидкого в твердое состояние образовывать пленку, способную прилипнуть к твердому телу и прочно связывать (склеивать) две поверхности.

Адгезивы должны обладать высокой клеящей способностью и образовывать прочные клеевые пленки с деформационной характеристикой, близкой к таковой у склеиваемых поверхностей, а также определенной вязкостью, соответствующей условиям нанесения, способностью смачивать склеиваемые поверхности, стабильностью при хранении и транспортировке; они не должны иметь запаха и содержать токсические вещества.

Все проклеивающие вещества, применяемые в производстве различных упаковочных материалов на основе бумаги, можно разделить на две группы:

- гидрофобизирующие проклеивающие вещества;
- связующие проклеивающие вещества.

Гидрофобизирующие проклеивающие вещества. Данные вещества непосредственно вводятся в состав бумажной массы при производстве бумаги, вследствие чего она становится проклеенной в толщине листа. Проклеивающие вещества применяются для сообщения получаемой бумаге нужной степени гидрофобности, снижают её способность поглощать воду (увеличивают водостойкость бумаги), однако они несколько снижают механическую прочность сухого бумажного полотна. К группе гидрофобизирующих проклеивающих веществ относятся:

- обычная и модифицированная канифоль;
- парафин;
- горный воск;

- стеараты;
- силиконы;
- битум;
- латексы.

Связующие проклеивающие вещества. Проклейке подвергают готовую бумагу путем пропитки её в растворе клея или его нанесения на поверхность листа. В этом случае бумага подвергается обработке клеящими веществами лишь с поверхности, а в толще листа остается непроклеенной.

Процесс склеивания широко применяется при изготовлении упаковочных материалов на основе бумаги:

- при получении многослойных комбинированных и декоративных упаковочных материалов (склеивание бумаги с фольгой, целлофаном, полиэтиленовой пленкой);
- при получении дублированной мешочной бумаги;
- в производстве адгезионных видов бумаги;
- в производстве плоского склеенного картона, представляющего собой многослойный материал, состоящий из двух или более плоских слоев картона, склеенных между собой;
- при получении гофрированного картона.

По происхождению связующие проклеивающие вещества подразделяются на *природные и синтетические*. В первую группу входят животные клеи (глютиновые, казеиновые), растительные на основе крахмала и его модификаций и минеральные (силикатные, битумные, восковые). Во вторую группу – смолы термопластичные (поливинилацетатные, полиамидные, поливинилхлоридные) и смолы термореактивные (меламино-, карбамидо-, фенолформальдегидные, полиэфирные).

Термопластичные смолы при нагревании размягчаются, а при охлаждении вновь отвердевают; процесс этот обратим.

Термореактивные смолы при нагревании сначала переходят в вязкотекучее, а затем, вследствие реакции поликонденсации, в твердое состояние, образуя трехмерную «сшитую» систему; этот процесс необратим. Клеевые соединения у этих смол отличаются большей жесткостью и прочностью по сравнению с термопластичными смолами.

В большинстве случаев, от клеящих веществ требуется способность образовывать водостойкие клеевые соединения. По водостойкости связующие проклеивающие вещества можно разделить на три группы:

- повышенной водостойкости: адгезивы, которые образуют клеевые соединения, стойкие в кипящей воде (фенолформальдегидные смолы);

- средней водостойкости: адгезивы, которые образуют клеевые соединения, стойкие в холодной воде (казеин, животный клей);

- неводостойкие: адгезивы, которые образуют клеевые соединения, разрушающиеся в холодной воде (ПВА, ПВС, крахмал).

Клеящие вещества по состоянию в момент нанесения подразделяются на следующие группы:

- водные адгезивы отверждаются при нагревании в процессе удаления растворителя или дисперсионной среды (животный клей, казеин, крахмалы, силикат натрия, поливинилацетат, латексы синтетического каучука);

- адгезивы, наносимые в виде расплавов, отверждаются при охлаждении (воск, парафин, полиэтилен, полипропилен, этилвинилацетат);

- адгезивы, наносимые в виде раствора в органическом растворителе чувствительны к давлению, находят применение при склеивании малопористых гладких поверхностей: для склеивания мелованной бумаги, пергамента, для приклеивания фольги (полиизобутилен, бутиловый каучук). Адгезив наносится на одну из склеиваемых поверхностей, сушится до образования пленки с высокой степенью липкости, к которой присоединяется под давлением вторая склеиваемая поверхность;

- сухие адгезивы активизируются при нагреве и давлении. После нанесения на одну из склеиваемых поверхностей адгезив сушат, затем к нему присоединяют вторую склеиваемую поверхность и прессуют под горячим прессом (полиуретаны, эпоксидные смолы, полиэфиры и формальдегидные смолы). Адгезивы этой группы придают клеенному материалу водостойкость и химическую устойчивость, однако они имеют высокую стоимость и для их нанесения требуется дорогостоящее оборудование.

2.4. Полимерные материалы, используемые в качестве покрытий в производстве упаковочных материалов на основе бумаги

Полимеры – вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев одинаковой структуры.

Полимерные материалы (пленкообразующие вещества) наносят в виде раствора, расплава, водных дисперсий или путем приклеивания полимерных пленок. Покрытия наносят как непосредственно на бумагу-основу, так и на предварительно загрунтованную. Бумагу-основу грунтуют для приклеивания бумаги-основы, для её окрашивания или как предварительный процесс для нанесения печати.

Покровные вещества должны обладать хорошей адгезионной способностью (прочно слепляться с основой), давать гибкое и прочное покрытие с высоким лоском, водостойкостью, паро-, газо- и жиронепроницаемостью. Они должны обладать пластичностью в горячем состоянии, не быть мягкими после отверждения, не иметь запаха, окраски и не быть токсичными. Для оберточно-упаковочных видов бумаги имеет большое значение непрерывность пленки покрытия, т.е. отсутствие трещин после многократных перегибов, имеющих место в процессе эксплуатации. Небольшая толщина и наличие пластификатора способствуют получению гибкой пленки, но пластификаторы ускоряют процесс её старения.

Наибольшее применение в процессах обработки и переработки бумаги и картона находят следующие полимерные покрытия.

Полиэтилен (ПЭ). Полиэтилен – термопластичный полимер белого цвета. Для покрытия используется ПЭ, получаемый при высоком давлении, который имеет линейную структуру с небольшим количеством боковых ответвлений, характеризуется низкой плотностью ($0,93 \text{ г/см}^3$), небольшой молекулярной массой (18000 – 35000) и невысокой температурой плавления ($108 - 110^\circ\text{C}$). Этот полимер дает полупрозрачные пленки, эластичные даже при низких температурах (до 40°C). Они не имеют вкуса, запаха, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой паро- и водонепроницаемостью, но не пропускают кислород и углекислый газ. Полиэтилен стоек к радиоактивным излучениям, но под влиянием тепла, УФ-лучей и

кислорода воздуха происходит старение. При этом наблюдается ухудшение его механических свойств и уменьшение прозрачности, поэтому рекомендуется добавлять к нему стабилизаторы (алкилфенолы или ароматические амины).

К недостаткам полиэтилена относятся: малая теплостойкость ($+80^{\circ}\text{C}$), которая не позволяет использовать его при стерилизации продуктов и сравнительно небольшая адгезия к бумаге-основе. ПЭ наносится из раствора в органическом растворителе, либо в виде расплава, поэтому его основной характеристикой является индекс расплава – количество граммов ПЭ, вытекающего при 19°C в течение 10 минут. Для покрытий используется полиэтилен с индексом расплава 7 ± 3 и $12\pm 25\%$.

Полиэтилен применяется для покрытий оберточно-упаковочных видов бумаги для жидкостей, пищевых и гигроскопических материалов (изделия бытовой химии, пищевых концентратов).

Полипропилен (П П). Полипропилен имеет ряд преимуществ перед полиэтиленом: высокая термостойкость ($T_{\text{пл.}} = 160 - 170^{\circ}\text{C}$); большее значение твердости, прочности и растяжимости, масло- и жиростойкости. Значительно меньшее значение паро- и газопроницаемости. ПП химически более устойчив и образует покрытие более прозрачное с большим лоском.

К недостаткам полипропилена относятся: высокая стоимость, малая морозостойкость (-15°C) и легкая окисляемость. Недостатки полипропилена устраняют, добавляя к нему 5 – 10% полиэтилена. ПП наносится из раствора в органическом растворителе, либо в виде расплава. Полипропиленом покрывают упаковочные материалы, предназначенные для упаковки чая, какао, ванилина и т.д.

Поливинилхлорид (П В Х). Поливинилхлорид выпускается в виде белого аморфного порошка. ПВХ обладает высокой стойкостью в отношении кислот, но чувствителен к окислителям и щелочам. Покрытия из ПВХ отличаются высокой влагонепроницаемостью, воздухо- и жиронепроницаемостью. Поливинилхлорид при температуре 100°C разлагается с выделением хлороводорода, при температуре -10°C становится хрупким. К ПВХ обязательно добавляют пластификаторы, которые обеспечивают высокую эластичность покрытия. ПВХ наносится из раствора в органическом растворителе, либо в виде расплава,

либо в виде раствора. Покрытия на основе поливинилхлорида применяются для производства упаковочных бумаг, употребляемых для гигроскопичных продуктов и не требующие газообмена при хранении.

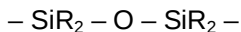
Поливинилацетат (ПВА). Поливинилацетат отличается высокой адгезией и дает блестящие и совершенно жиронепроницаемые пленки, которые не желтеют при длительном воздействии солнечного света. При температуре 130⁰С ПВА начинает разлагаться с выделением уксусной кислоты. Поливинилацетатные пленки вследствие сложной эфирной связи неустойчивы в отношении воды, которая проникает между цепями полимера, при этом покрытие мутнеет и ослабляется его связь с бумагой-основой. Увеличение влагостойкости покрытия достигается введением в состав ПВА бихроматов меди, натрия или аммония. Поливинилацетат образует хрупкие пленки, поэтому в его состав обязательно вводят пластификаторы. ПВА на поверхность бумаги-основы наносится из раствора в органическом растворителе, либо в виде водной дисперсии. Поливинилацетатные пленки высыхают медленно, т.к. удерживают остатки растворителя, поэтому необходимо применять низкокипящие и бысролетучие растворители.

Поливиниловый спирт (ПВС). Поливиниловый спирт используют как в качестве связующего вещества в пигментном покрытии (в виде водного раствора), как склеивающее вещество для склеивания бумаги и целлофана, так и в качестве пленкообразующего вещества для покрытий.

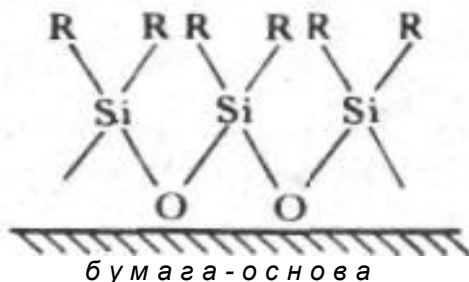
ПВС дает бесцветные и прозрачные покрытия с высокой механической прочностью и растяжимостью. Покрытия из поливинилового спирта жиро- и газонепроницаемые, устойчивы к свету, кислороду воздуха и органическим растворителям, но они водонеустойчивы. Для устранения этого недостатка чаще всего к нему добавляют мочевиноформальдегидные смолы.

Кремнийорганические полимеры (силиконы). Кремнийорганические полимеры (силиконы) – это высокомолекулярные органические вещества, содержащие кремний и имеющие молекулярную массу более 100000.

В качестве покрытий применяются кремнийорганические полимеры, для которых характерна кремний-кислородная (силоксановая) связь и которые относятся к группе силиконов с общей формулой:



Все силиконы хорошо растворяются в органических растворителях. При этом они химически устойчивы, а связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ разрушаются только концентрированными кислотами и щелочами. Силиконы характеризуются хорошей способностью к пленкообразованию, погодоустойчивостью, повышенной термостойкостью и неприлипаемостью к липким материалам. Эта специфичность силиконов объясняется тем, что атомы кислорода ориентируются к поверхности бумаги, образуя при этом водородные мостики с гидроксильными группами целлюлозы, а в поверхностных слоях покрытия сосредоточены метильные группы (R):



Силиконовые связи, присущие этим полимерам, придают твердость покрытию, а углеродные группы органических полимеров способствуют получению гибкого и эластичного покрытия.

Кремнийорганические полимеры наносятся из раствора в органическом растворителе (толуоле или ксилоле), либо в виде водной дисперсии. В состав силиконовых покрытий обязательно вводят отвердители и катализаторы.

Нитроцеллюлоза. Нитроцеллюлоза применяется для лакокрасочных покрытий, так как она достаточно хорошо растворяется в обычных растворителях, обладает высокими пленкообразующими свойствами, дает очень прочные и водостойкие покрытия. Хорошая совместимость нитроцеллюлозы и синтетических смол позволяет получать покрытия с большим разнообразием их свойств. К недостаткам нитроцеллюлозы

относится: горючесть и взрывоопасность, плохая паронепроницаемость. Покрытия на основе нитроцеллюлозы применяются при производстве обивочного картона.

Ацетилцеллюлоза. Ацетилцеллюлоза применяется для покрытия, в тех случаях, когда требуется жиронепроницаемая пленка, стойкая к действию света и тепла. К недостаткам относятся: плохая совместимость со смолами и пластификаторами и повышенная гигроскопичность. Данные покрытия наносятся при производстве декоративных и упаковочных видов бумаги.

Этилцеллюлоза. Этилцеллюлоза в смеси с восками, смолами, пластификаторами наносятся из расплава, и дает твердое покрытие, устойчивое, с хорошим лоском, с хорошей свето-, тепло- и морозоустойчивостью. При этом этилцеллюлоза обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Этилцеллюлозу можно так же наносить и в виде раствора в органическом растворителе при обязательном введении пластификаторов.

Все водорастворимые эфиры целлюлозы обладают очень ценными свойствами: при нанесении их из раствора они способны быстро высыхать и легко отдают последние количества растворителя, при этом мало впитываются пористыми поверхностями.

Полиуретаны. Полиуретаны наносятся только из водной дисперсии. Покрытия отличаются высокой адгезией, эластичностью, устойчивостью к действию масел, жиров, химикатов; они водостойки, отличаются повышенным сопротивлением к истиранию. Бумага, покрытая полиуретанами сохраняет воздухо- и паропроницаемость, что в сочетании с высокой прочностью и эластичностью делает её незаменимой при производстве некоторых видов упаковочной бумаги и санитарно-гигиенических изделий.

Полиэфирные смолы. Полиэфирные смолы отличаются химической и термической стойкостью, маслостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, стойкостью и стабильностью размеров.

Полиамиды. Полиамиды отличаются высокой прочностью, хорошей адгезией к волокнистой основе, высокой паро-, масло- и жиронепроницаемостью; морозостойкостью. Полиамиды наносятся из расплавов или растворов в органическом растворителе.

Парафин. Парафин – смесь ненасыщенных углеводородов с молекулярной массой 300 – 600. Кристаллы парафина довольно крупные и малоэластичные со слабой адгезией к волокнистой основе. Покрытия получаются с малым сопротивлением к истиранию и изгибу. При смятии парафинированной бумаги, непрерывность покровного слоя нарушается, и барьерные свойства тонкой бумаги снижаются. Недостатки парафинового покрытия уменьшаются при введении в состав микрокристаллических восков-цезезинов. Добавление церезина к парафину (5 – 30%) способствует образованию покрытия с микрокристаллической структурой, при этом церезин повышает пластичность покрытия, уменьшает усадку, усиливает способность к термическому склеиванию, но при этом будет снижаться твердость покрытия. Так же для уменьшения недостатков парафинированного покрытия в его состав можно вводить полиэтилен, полиизобутилен, бутилкаучук.

2.5. Нефтепродукты, используемые для покрытий и пропитки бумаги-основы

Нефтепродукты, прежде всего твердые углеводороды (парафин), а также битумы и масла достаточно широко используются для обработки бумаги и картона. Парафин применяется при производстве обоев и глянцевых видов бумаги, а также для изготовления парафинированных упаковочных видов бумаги и картона, отличающихся высокой водо-, паро- и газонепроницаемостью, повышенным блеском. Большим преимуществом парафиновых покрытий является способность легко подвергаться термосклеиванию. Битумы используют в качестве клеящего вещества, а также для покрытий и пропитки бумаги и картона в производстве упаковочной водонепроницаемой бумаги и кровельного картона. Масла придают бумаге водостойкость, повышают прозрачность, они входят в состав покрытия копировальной бумаги.

2.5.1. Парафин, парафинирующие смеси и воски

Парафин — смесь твердых высокомолекулярных углеводородов предельного характера. Углеводороды, входящие в состав парафинов, делят на парафины и церезины.

К парафинам относятся смеси твердых углеводородов, являющиеся малоразветвленными гомологами метана с температурой плавления $50 - 70^{\circ}\text{C}$, состава $\text{C}_{19}\text{H}_{40} - \text{C}_{35}\text{H}_{72}$ и молекулярной массой $300 - 5000$. Химически парафины очень устойчивы и отличаются высокой гидрофобностью, угол смачивания парафина водой составляет 108° .

Парафин образует бесцветные, твердые, неклеякие, с высоким блеском покрытия. Низкая вязкость парафина позволяет получать покрытия малой толщины. Адгезия парафина к бумаге невелика, осуществляется за счет входящего расплавленного парафина в поры бумаги. Чистый парафин хрупкий и обладает невысокой адгезией к бумаге-основе, растрескивается, при этом нарушается герметичность покрытия и бумага теряет свои защитные свойства. Недостатком покрытий из чистого парафина является также низкая растяжимость и прочность на раздираание, быстрое старение при высокой температуре, низкая жиронепроницаемость.

С целью повышения и твердости покрытий, улучшения защитных свойств, лучшей способности запечатываться под действием температуры, а также для придания других функциональных и эстетических свойств к парафину добавляют микрокристаллические натуральные и синтетические воски, термопластичные полимеры, различные модифицирующие добавки, наполнители, антиокислители.

Микрокристаллические воски — это системы с пространственным расположением атомов углерода и водорода в молекулах в отличие от прямых цепей молекул парафина. Микрокристаллические воски более твердые по сравнению с парафином, с более высокой температурой плавления (до 100°C), благодаря своей структуре более эластичны, с хорошей адгезией к бумаге-основе. Добавка микрокристаллического воска к парафину способствует образованию стабильной микрокристаллической структуры, повышает пластичность покрытия, уменьшает усадку, усиливает способность к термическому склеиванию. К микрокристаллическим восковым продуктам можно отнести нефтяные и

синтетические воски и церезины, натуральный и горный воск. В составе покрытий для бумаги наибольшее распространение получили церезины.

Церезины обладают микрокристаллическим строением, температура плавления $65 - 88^{\circ}\text{C}$, молекулярная масса $500 - 700$, что соответствует составу $\text{C}_{37}\text{H}_{76} - \text{C}_{53}\text{H}_{108}$, большей по сравнению с парафинами плотностью, вязкостью и более высокой реакционной способностью. Церезины являются изопарафинами с беспорядочно расположенными боковыми цепями, содержащими в среднем три атома углерода каждая.

Из большого разнообразия полимерных материалов при изготовлении парафиновых композиций наибольшее распространение получили следующие материалы: полиэтилен, который улучшает эластичность покрытий, повышает влаго-, газо- и воздухонепроницаемость, значительно повышает устойчивость к агрессивным средам, но в то же время увеличивает вязкость покровного состава. Полиэтиленовый воск – повышает твердость и сопротивление истиранию, уменьшает слипаемость, придает покрытию устойчивый глянец, мало влияет на его вязкость. Полиизобутилен – улучшает эластичность покрытий, барьерные свойства и в то же время не дает повышения температуры плавления. Полипропилен – улучшает эластичность и барьерные свойства покрытий, значительно увеличивает жиронепроницаемость покрытий.

В зависимости от вязкости покровные смеси на основе парафина и модифицирующих добавок можно разделить на три группы:

1. Низкоплавкие смеси, используемые для получения высокогляцевых декоративных покрытий;
2. Смеси средней вязкости, позволяющие склеивать бумагу и картон с покрытиями методом термосварки;
3. Высоковязкие смеси, на основе которых выпускают тарный картон для упаковки мороженого мяса и продуктов.

2.5.2. Битумы

Битумные материалы представляют собой сложные смеси высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных (соединений углеводородов с серой, кислородом,

азотом). Преобладающими элементами в битумах являются углерод (82 – 88%) и водород (8 – 12%), образуя насыщенные парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды.

Различают природные и искусственные битумы. *Природные нефтяные битумы* получают из асфальтовых горных пород путем экстрагирования органическими растворителями или горячей водой. *Искусственные нефтяные битумы* представляют собой остатки, полученные при переработке нефти. Основное промышленное значение имеют искусственные битумы. Сырьем для производства битумов служат мазуты, гудроны, крекинг-остатки. Независимо от происхождения нефти битумы состоят из трех компонентов: масел (50 – 60%), смол (20 – 25%) и асфальтенов (20 – 25%).

Парафинистые масла придают битуму жесткость и повышают температуру размягчения. Масла ароматического характера хорошо растворяют асфальтены, понижают температуру размягчения и придают битуму эластические свойства.

Смолы, являясь поверхностно-активными веществами, способствуют стабилизации коллоидного состояния битума, улучшают его растяжимость и адгезионные свойства.

Асфальтены – это аморфные вещества от темно-бурого до черного цвета. Они повышают температуру размягчения битума.

Для пропитки и покрытия бумаги и картона применяют кровельные битумы.

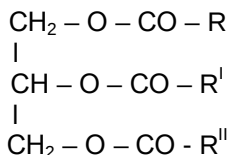
Пропиточный битум характеризуется малой вязкостью, что способствует его хорошей впитываемости в бумагу и картон. Он обладает низкой температурой хрупкости (-20°C), что положительно влияет на гибкость и эластичность покрытий, но сообщает им недостаточную водостойкость. Пропиточный битум увеличивает сроки старения материалов.

Покровный битум наносится на поверхность бумаги, которая используется для упаковки металлоизделий. Его применяют для дублирования бумаги, например мешочной, где требуется повышенные защитные свойства. Вместе с тем, покровный битум менее пластичен и морозостоек по сравнению с пропиточным, становится хрупким уже при температуре -5°C . Добавка к битуму полимерных материалов увеличивает его склеивающую способность, эластичность и морозоустойчивость. Для снижения вязкости и хрупкости к тугоплавкому битуму добавляют парафин.

2.5.3. Масла

Растительные и минеральные масла наносят на бумагу или пропитывают её для придания водостойкости и повышения прозрачности.

Растительные масла – природные продукты, добываемые из семян и мякоти плодов разных растений (льна, мака, оливок, ореха). По химической природе растительные масла являются смесью полных эфиров глицерина



где R, R^I, R^{II} – радикалы жирных кислот.

Для обработки бумаги применяют растительные масла, способные образовывать на поверхности твердые и эластичные пленки. В настоящее время преимущественное применение находят минеральные масла, извлекаемые из нефти после отгона легких фракций.

Минеральные масла – смесь высокомолекулярных углеводородов различных классов. Масла делятся на смазочные и несмазочные. В целлюлозно-бумажной промышленности применяются несмазочные масла, а из них преимущественно – белые. Они представляют собой бесцветную маслянистую прозрачную жидкость без запаха и вкуса; по составу – это чистые нафтенно-парафиновые углеводороды без примесей ароматики и смол.

Контрольные вопросы

1. Какие пигменты и наполнители, применяются в производстве упаковочных материалов на основе бумаги. Классификация.
2. Каково основное назначение пигментов? В чем отличие пигментов от наполнителей?

3. Перечислите основные виды белых пигментов и основные области их применения.

4. На какие три группы по цвету разделяются цветные пигменты? Назовите основные пигменты, принадлежащие к каждой группе.

5. Что такое явление люминесценции? Назовите основное отличие флюоресцирующих пигментов от фосфоресцирующих.

6. Каково влияние пигментов на свойства упаковки?

7. Охарактеризуйте влияние пигментов(наполнителей) на свойства бумаги.

8. Какие связующие вещества, применяются в производстве упаковочных материалов на основе бумаги.

9. Какие, проклеивающие вещества, применяются в производстве упаковочных материалов на основе бумаги.

10. Какие полимерные материалы, используются в качестве покрытий в производстве упаковочных материалов на основе бумаги;

11. Дайте краткую характеристику и укажите области применения полимерных материалов, используемых в производстве упаковочных материалов на основе бумаги.

12. Что такое адгезия и когезия? 2. Какие требования предъявляются к клеящим веществам? 3. Назовите основные виды клеящих веществ.

13. Охарактеризуйте химический состав и строение парафинов и церезинов, в чем их сходство и отличие?

14. Каков химический состав битумов?

15. Какие битумы применяются для пропитки бумаги? Каковы технические требования к ним?

6. Какие свойства придадут покрытиям на основе масел?

ГЛАВА 3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОКРОВНЫХ И ПРОПИТЫВАЮЩИХ СОСТАВОВ

К вспомогательным материалам относится большое количество различных веществ, вводимых в пропитывающие и покровные составы в небольшом количестве, но при этом оказывающие большое влияние на свойства покровных и пропитывающих составов и готового покрытия.

Основные виды используемых вспомогательных веществ и их назначение приведены в таблице 7.

Таблица 7

Области применения вспомогательных веществ

Вспомогательные вещества	Покрытие		Воздействие на связующее и пленкообразующее вещество	
	пигментное	полимерное	в покровном составе	в покрытии
Пластификаторы	+	+	+	+
Модификаторы вязкости	+	+	+	-
Эмульгаторы	-	+	+	-
Диспергаторы	+	-	-	-
Антивспениватели и пеногасители	+	+	+	-
Вещества, повышающие лоск	-	+	-	+
Отвердители	+	+	-	+
Дубители	+	+	+	+
Антисептики	+	+	+	+
Антиоксиданты	-	+	+	+
Антистатика	-	+	-	+
Растворители и разбавители	-	+	+	+

Примечание: + применяется и воздействует, - не применяется и не воздействует.

Многие вспомогательные вещества (диспергаторы, эмульгаторы, стабилизаторы, Антивспениватели и др.) относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ).

ПАВ – вещества с ассиметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофобных радикалов. Такая структура, называется дифильной и обуславливает поверхностную (адсорбционную) активность ПАВ, т.е. их способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела, изменяя их свойства.

3.1. Диспергаторы

Диспергаторы – это поверхностно-активные вещества, ионизированные в воде, которые добавляют к водным суспензиям для ослабления силы притяжения между частицами пигмента.

Введение диспергаторов в водные суспензии пигмента приводит к равномерному распределению частиц пигмента в диспергирующей среде и получению однородной текучей дисперсии.

Современные синтетические и микронизированные природные пигменты и наполнители и процессе изготовления дисперсий в водной среде или плёнообразующих водных композициях не подвергаются измельчению. Размер первичных частиц не уменьшается, происходит лишь разделение крупных агрегатов на более мелкие - дезагрегация. Но при достижении критической концентрации частиц в системе они начинают слипаться между собой и дальнейшее их разделение прекращается. Поэтому диспергирование пигментов и наполнителей в водной среде всегда осуществляется в присутствии диспергаторов.

При диспергировании твердых тел поверхностно-активные добавки (понижители твердости), проникая в микро- и макротрещины между отдельными частицами в агрегатах, оказывают расклинивающее давление, что приводит к понижению прочности пигментов и облегчению разделения агрегатов до первичных частиц. Такие добавки одновременно являются и стабилизаторами образующихся частиц, препятствуя их коагуляции и удерживая в состоянии тонкой суспензии.

К ионным *неорганическим диспергаторам* относятся полифосфаты (гексаметафосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$, триполифосфат $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), силикаты натрия (жидкое

стекло), а также обладающие диспергирующим действием обычные щелочи, например гидроксид натрия, карбонат натрия.

Действие ионных диспергаторов основано на том, что анионы, адсорбируясь частицами пигментов, усиливают их отрицательный заряд и повышают степень гидратации частиц, препятствуя их агрегированию. Все это приводит к равномерному распределению пигментов в диспергируемой среде и получению более текучей дисперсии. На рисунке 20 показана эффективность действия неорганических диспергаторов на изменение текучести каолиновой суспензии.

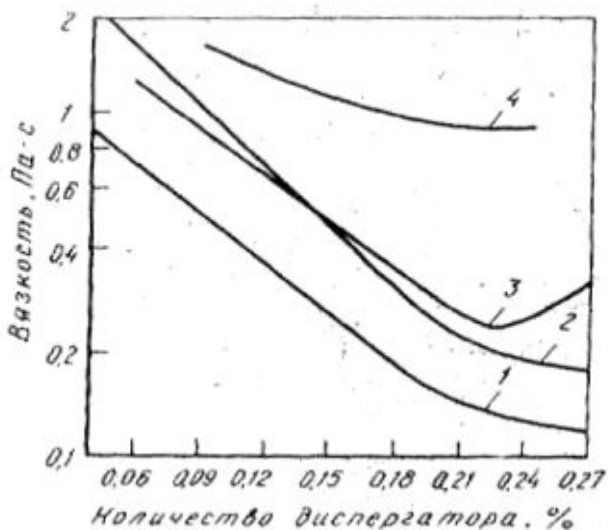


Рис. 20. График зависимости вязкости суспензии каолина от количества введенного электролита

1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – Na_2SiO_3 ; 3 – NaOH ; 4 – Na_2CO_3 ;

В качестве органических диспергаторов используются алкилсульфонаты, алкилбензилсульфонаты, соли жирных кислот при длине углеводородной цепи C_{10} - C_{18} , соли поликарбоновых кислот на основе полимеров акриловой, метакриловой, фумаровой, малеиновой кислот и сополимеров с этиленовыми углеводородами. Широко применяются полиакрилаты (Na^+ , NH_4^+ , K^+ - соли полиакриловой кислоты), а также сополимеры винилхлорида с винилацетатом и

малеиновой кислотой, обладающие кислотным характером и хорошей адгезией.

Действие диспергаторов основано на ориентированной адсорбции дифильных молекул на поверхности пигментов. Достоинством органических диспергаторов является то, что они обеспечивают большую стабильность пигментных дисперсий за счет создания на частицах утолщенных, прочных и упругих адсорбционно-сольватных слоев. Однако они дороже и несколько более чувствительны к избыточной дозировке, а так же к наличию в системе поливалентных ионов, требуют выдерживания точного значения pH.

На выбор вида диспергатора и его количества влияют вид пигмента, примеси в пигменте, pH суспензии, жесткость воды, оборудование для приготовления суспензии и тип установки для нанесения суспензии.

3.2. Пластификаторы

Пластификаторы - вещества, вводимые в покровные и пропитывающие составы для придания (или повышения) эластичности и (или) пластичности в условиях переработки и эксплуатации. Пластификаторы принадлежат к различным классам органических соединений, в большинстве случаев они не являются универсальными и оказывают пластифицирующее действие избирательно в зависимости от типа основного вещества покровного или пропитывающего состава. Основными требованиями, предъявляемыми к пластификаторам, являются их совместимость со всеми компонентами составов, химическая инертность, бесцветность, отсутствие запаха и малая летучесть.

Пластификаторы для пигментных покрытий улучшают процесс нанесения пигментного состава, за счет снижения поверхностного натяжения и повышения водоудержания, что способствует уменьшению пылимости сухого покрытия, повышается гладкость и лоск бумаги в процессах отделки, увеличивается сопротивление бумаги излому, улучшаются ее печатные свойства.

В качестве пластификаторов в пигментных покрытиях используются: сульфонированные масла (касторовое, таловое), соли жирных кислот, в основном стеараты натрия и кальция, синтетические жирные кислоты от C₇ до C₁₀, полиэтиленгликоли, а также парафиновые и восковые дисперсии.

Для повышения гибкости пигментного слоя находят широкое применение также мягчители (глицерин, сорбит, ксилитан), вводимые в количестве 0,5 - 3 %. Пластифицирующее действие основано на их гигроскопичности, обуславливающей увлажнение покрытия.

Применение этих, веществ не всегда возможно, так как связано с ослаблением водостойкости покрытия и замедлением скорости сушки.

Пластификаторы для полимеров расширяют интервал viscoelasticного состояния полимеров. Действие пластификаторов, в данном случае - основано на их способности проникать между макромолекулами полимера внутрь и разрушать надмолекулярные структуры, при этом цепь полимера становится более подвижной, понижается вязкость системы, облегчается ее течение и понижаются температуры текучести и стеклования. Изменение температуры стеклования ΔT_g является количественной мерой пластифицирующего действия пластификатора.

Наиболее эффективное действие пластификаторы оказывают на полимеры с жесткими цепями, температура стеклования полимеров заметно снижается, что приводит к существенному облегчению условий переработки полимеров.

К числу важнейших пластификаторов относятся, эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот; гликолей и монокарбоновых кислот, фосфорной кислоты, эфиры фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксидированные соединения, а также продукты природного происхождения (масла, битумы, парафины, воски).

Эфиры ароматических кислот - основная группа промышленных пластификаторов - эфиры фталевой (бензолдикарбоновой $C_6H_{14} \cdot (COOH)_2$) кислоты и алифатических спиртов - фталаты. Они отлично совмещаются со многим полимерами. Так, композиции на основе поливинилхлорида, содержащие данные пластификаторы (дибутил-, октил-, этилгексифталаты), обладают морозо-, тепло-, светостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами. Низкая летучесть фталатов алифатических спиртов позволяет использовать их для получения термостойких покрытий. Фталаты нетоксичны и допущены к применению в изделиях пищевого и медицинского назначения.

Эфиры алифатических кислот. Наиболее широкое применение получили эфиры стеариновой, олеиновой, себаценовой кислот и алифатических спиртов. Дибутилсебаценоат используется главным образом в композициях, которые должны сохранять пластические свойства при высоких температурах. Эфиры стеариновой кислоты отличаются устойчивостью к термическому воздействию и облучению. Основная область применения стеаратов и олеатов - пластификация производных целлюлозы.

Полиэфиры. В качестве пластификаторов в промышленности применяют низкомолекулярные (молекулярная масса 2000) сложные

полиэфиры, получаемые поликонденсацией дикарбоновых кислот, например себаценовой, с полиолами, например с диэтиленгликолем. Полиэфиры обладают низкой летучестью, не экстрагируются растворителями и поэтому применяются в производстве масло- и жиростойких упаковочных материалов.

Эпоксидированные пластификаторы. К этой группе относятся эпоксидированные (содержащие эпоксидные группы) природные масла, например соевое, касторовое и эфиры жирных кислот талового масла. Наиболее ценные свойства эпоксидированных пластификаторов - термо- и светостойкость, низкая летучесть, способность придавать композициям эластичность при низких температурах. Эти пластификаторы также служат стабилизаторами поливинилхлорида, так как реагируют с выделяющейся HCl, подавляя ее каталитическое действие на разложение полимера.

Эфиры фосфорной кислоты. Это фосфаты общей формулы $(RO)_3PO$ или $(RO)_3POOH$ (R - арил- или алкильная группа). Наибольшее значение имеют трикрезил-, трибутил-, трихлорэтилфосфат. Фосфаты хорошо совмещаются с поливинилхлоридом, поливинилацетатом и большинством производных эфиров целлюлозы. Важнейшее их свойство — придавать композициям негорючесть.

В качестве пластификаторов для полимеров, особенно полярных, и парафинов нашли применение эластомеры - вещества, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации. Это, прежде всего каучукоподобные полимеры: полиизобутилен, полибутилакрилат, сополимеры изобутилена со стиролом.

Подбор пластификатора осуществляется исходя из следующих требований: совместимость со всеми компонентами состава; химическая инертность; малая летучесть.

3.3. Эмульгаторы

Эмульгаторы - вещества, способные придавать устойчивость эмульсиям (дисперсным системам с жидкой поверхностью раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами), т.е. являющиеся их стабилизаторами.

Эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества, растворимые в обеих фазах эмульсий или дисперсий и сильно адсорбирующиеся на границе раздела фаз.

Стабилизация дисперсных систем с помощью ПАВ обеспечивается благодаря адсорбции и определенной ориентации на

границе раздела фаз дифильных молекул ПАВ, что вызывает снижение поверхностного натяжения системы, и она становится стабильной.

Ориентирование ПАВ в эмульсиях следует правилу полярностей Ребиндера: полярные группы ПАВ обращены к полярной (водной) фазе, неполярные радикалы - к неполярной фазе (поверхности эмульгируемых или диспергируемых капелек или частиц). Эффективность эмульгатора тем выше, чем лучше сбалансированы его молекулы, т.е. чем лучше полярные и неполярные их части отвечают природе обеих фаз (рис.21). От лучшей растворимости эмульгатора в той или иной фазе зависит тип образующейся эмульсий или дисперсии. В частности, та фаза, в которой эмульгатор растворяется; становится дисперсионной средой.

Для получения покровных составов в производстве бумаги в основном используются водные дисперсии, т.е. дисперсионной средой является вода, дисперсной фазой - частицы пленкообразующего, связующего или клеящего вещества. Поэтому для получения устойчивых систем применяются гидрофильные эмульгаторы, хорошо растворимые в воде.

В зависимости от типа ПАВ (ионогенные, неионогенные) частицы и дисперсий приобретают соответствующий заряд или на их поверхности возникают адсорбционно-гидратные силы, которые должны быть образованы со стороны дисперсионной среды (водной фазы). Диспергируемые частицы становятся гидрофильными, благодаря чему обеспечивается переход их в водную фазу и одновременно стабилизация (рис. 22).

Наиболее эффективными эмульгаторами водных дисперсий являются натриевые соли жирных кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, а также неионогенные соединения. Например, для парафиновых дисперсий в качестве эмульгатора (неионогенного ПАВ) используется стеарин, смесь полиэтиленгликолевых эфиров олеиновой кислоты, для микровосковых - триэтаноламин, олеиновая кислота и синтетические жирные кислоты.

Стабилизация высококонцентрированных дисперсий, применяемых чаще всего в технике, может быть достигнута только с помощью ПВА, адсорбированные слои которых структурированы и обладают повышенной прочностью и вязкостью. К таким стабилизаторам относятся некоторые ПАВ с длинными углеводородными радикалами, которые способны на поверхности

частиц образовать структурированную и предельно гидратированную адсорбционную пленку значительной вязкости (структурно-механический фактор стабилизации). К ним относятся высокомолекулярные соединения типа полиэлектrolитов или гораздо менее поверхностно-активные соединения, но образующие особенно прочные адсорбционные оболочки - защитные коллоиды. К ним относятся гидрофильные коллоиды большой молекулярной массы – белки (казеин, альбумин, желатин), углеводы (декстрины, крахмал), таниды, водорастворимые производные целлюлозы (метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза).

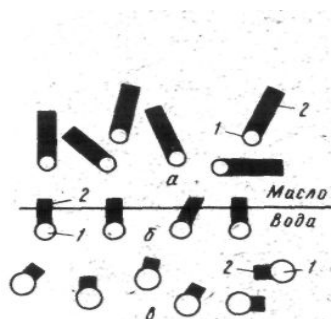


Рис. 21. Поведение различно сбалансированных молекул эмульгатора

- а — молекулы с преобладающей негполярной частью;
 б — хорошо сбалансированные молекулы;
 в — молекулы с преобладающей полярной частью;
 1 — гидрофильная часть молекулы эмульгатора;
 2 — гидрофобная часть молекулы эмульгатора.



Рис. 22. Схемы эмульгатора

- 1 — макромолекулы;
 2 — молекулы эмульгатора;
 3 — гидрофильная часть молекул эмульгатора;
 4 — гидрофобная часть молекул эмульгатора

3.4. Модификаторы вязкости

Модификаторы вязкости — это вещества, вводимые в пигментные или полимерные составы для снижения их вязкости, повышения способности смачивать поверхность бумаги, а так же для придания составу более гомогенного характера.

Реологическое поведение, покровных систем, как и их устойчивость к различного рода воздействиям, является важнейшей характеристикой, определяющей их технологичность в процессе переработки. Покровный или пропиточный состав, содержащий наилучшие основные компоненты, подобранные для обеспечения требуемых качеств покрытия, может оказаться нетехнологичным из-за того, что не обладает реологическими характеристиками, необходимыми для процесса нанесения его на бумагу-основу.

Реология, рассматривающая деформации и течение реальных тел, играет значительную роль в процессе переработки различных покровных составов при нанесении на поверхность бумаги-основы.

Для большинства покровных систем характерно неньютоновское поведение или структурная вязкость. *Неньютоновскими жидкостями* называются системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной в соответствии с законом Ньютона: вязкость неньютоновских жидкообразных систем зависит от напряжения сдвига. Типичные зависимости скорости деформации жидкообразных систем могут быть выражены в виде степенной функции: $t = \eta j^n$. При $n = 1$ течение соответствует ньютоновской жидкости, что выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Если система обладает структурной вязкостью, то ее течение начинается лишь по достижении некоторого значения напряжения, называемого пределом текучести, после чего зависимость между напряжением и деформацией сдвига обычно становится прямолинейной (*бингамовское тело*).

Дисперсии, суспензии, содержащие асимметрические частицы, растворы полимеров, подобные производным целлюлозы, расплавы полимеров ведут себя подобно *псевдопластическим* телам, течение которых характеризуется уменьшением напряжения по мере увеличения скорости деформации. При малых скоростях их течение подчиняется закону Ньютона, а при высоких скоростях – аналогично поведению бингамовских тел. Для таких систем $n < 1$, и их вязкость уменьшается с возрастанием скорости сдвига. С возрастанием напряжения сдвига частицы суспензии постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Хаотическое движение частиц меняется на упорядоченное, что ведет к уменьшению вязкости.

Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При малых нагрузках дисперсионная среда при течении системы играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки твердые частицы вступают в контакт, что вызывает увеличение силы трения, т.е. вязкость возрастает ($n > 1$).

Для реальных систем η может быть величиной-переменной, но обычно в пределах используемого интервала переработки и является константой данного материала; Для практических целей обычно пользуются кривыми течения, т.е. кривыми зависимости вязкости от скорости или напряжения сдвига, откуда находят значение эффективной вязкости, представляющей собой отношение напряжения сдвига к скорости сдвига, в необходимом интервале значений $\dot{\gamma}$ и σ .

Изменение эффективной вязкости в зависимости от скорости сдвига и напряжения определяется следующими факторами:

- природой полимера (гибкостью цепи, степенью разветвленности, полярностью макромолекул),
- его молекулярной массой,
- физическим состоянием на момент переработки (в виде расплава, раствора, дисперсии),
- наличием модификаторов вязкости - веществ, вводимых в пигментные или полимерные составы с целью снижения или повышения вязкости для улучшения способности смачивать поверхность бумаги или для придания составу более гомогенного характера.

К модификаторам вязкости относятся пластификаторы, эмульгаторы, стабилизаторы и другие вещества, тем или иным способом влияющие на вязкость покровных составов.

При переработке расплавов полимеров имеющих высокую вязкость, а также растворов полимеров, вязкость которых резко повышается с увеличением их концентрации, в качестве модификаторов вязкости используют низкомолекулярные добавки, снижающие вязкость. Вязкость водных полимерных дисперсий, в отличие от расплавов и растворов полимеров, в меньшей степени зависит от молекулярной массы полимера и его концентрации. Дисперсии при высоких концентрациях имеют достаточно низкую вязкость, поэтому при применении их на практике возникает необходимость обратного воздействия — повышения вязкости дисперсии. Эффективнее всего повышать вязкость водных полимерных дисперсий введением так называемых загустителей, в качестве которых чаще всего применяют синтетические полимеры, (щелочные соли акриловых кислот, полиакриламид, поливинилового спирт и др.), а также природные высокомолекулярные вещества (производные целлюлозы, крахмал, казеин, животный клей). При введении в состав вышеперечисленных веществ может возникнуть локальное повышение концентрации загустителя, а так же потеря стабильности дисперсии полимера, поэтому введение загустителя в раствор необходимо вводить дозированно, постепенно, при интенсивном перемешивании состава.

3.5. Антивспениватели и пеногасители

При перемешивании покровных и пропитывающих составов и их компонентов в открытых емкостях в процессе их очистки, нанесения и циркуляции создаются условия для захвата воздуха и перераспределения его в виде отдельных пузырьков как во всем объеме жидкости, так и в виде пены на поверхности. **Пены** - дисперсные системы образованные множеством ячеек - пузырьков воздуха, разделенных тонкими пленками жидкости. Стабилизация пен обеспечивается с помощью ПАВ, являющихся типичными *пенообразователями*. Механизм образования пены в водной среде показан на рис. 23.

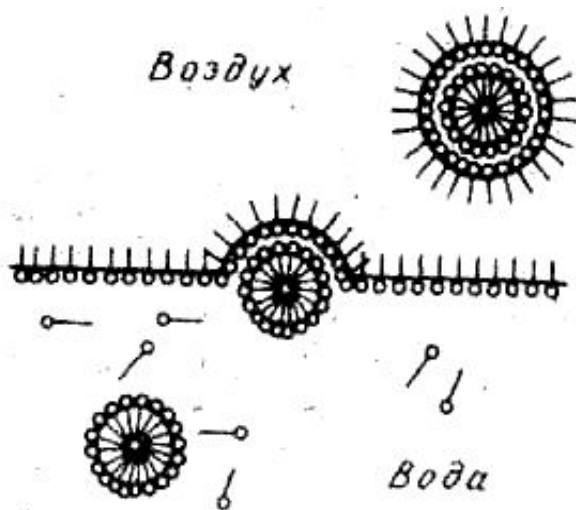


Рис. 23. Схема образования пузырьков пены, стабилизированной ПАВ

При выходе пузырька из жидкости он обволакивается двойным слоем ориентированных молекул, внутри которого находится некоторое количество жидкости. Образующиеся адсорбционные пленки на границе воздух - жидкость создают условия, при которых со стороны дисперсионной среды возникают двойные электрические или сольватные слои. Эти слои обуславливают агрегативную устойчивость

пен. При этом гидрофильные высокомолекулярные вещества образуют в адсорбционных, слоях высоковязкие и прочные пространственные структуры и соответственно стабильную пену. Большинство покровных составов содержит именно такие компоненты, которые способны образовать устойчивую пену, что вызывает уменьшение смачивающей способности и текучести покровного состава, ухудшает поверхностные свойства покрытия вследствие разрушения пузырьков в процессе сушки и отделки и образования на поверхности покрытия неровностей и пор.

Химические реагенты, используемые для регулирования пенообразования, можно разделить на две группы:

- **антипенообразователи** - вещества, предупреждающие образование устойчивой дисперсии воздуха;

- **пеногасители** - вещества, роль которых заключается в разрушении уже образовавшейся дисперсии воздуха.

Антипенообразователи обладают высокой поверхностной активностью, но имеют низкую поверхностную вязкость, поэтому сами не дают устойчивой пены. При введении в покровный состав они уменьшают поверхностное натяжение, что вызывает, в первую очередь, резкое замедление образования устойчивых поверхностных слоев вокруг пузырьков воздуха, находящихся в составе, и способствует уменьшению пенообразования. Если антипенообразователь плохо диспергируется в составе, то добавляют его до введения связующих, наполнителей или пигментов. Действуют антипенообразователи продолжительное время.

В качестве антипенообразователей используют: полигликоли и их смеси с жирными кислотами, сложные эфиры фосфорной кислоты, например трибутилфосфаты, полиметилсилоксановые жидкости и спирты. Применяют также композиции на основе растворов или дисперсий низкомолекулярных полимеров (молекулярная масса 10^4), например полибутена, полибутадиена, сополимеров этилена с пропиленом, бутеном или бутадиеном в ароматических растворителях или парафиновых углеводородах. Понижение способности к пенообразованию пленкообразующих составов достигается при расходе 0,01 - 0,001 %, пигментных составов - при расходе 0,1 - 0,5 % к массе сухого покрытия.

С целью разрушения уже образовавшейся пены в систему вводят малые добавки (10^{-5} - 10^{-3} %) пеногасителей - сильные поверхностно-активные вещества, очень мало растворимые в воде, но быстро растекающиеся на ее поверхности в виде мономолекулярного слоя. Вытесняя пенообразователи из поверхностного слоя пленки, пеногасители на несколько порядков понижают устойчивость пен. Они обладают кратковременным действием - до 35 - 40 с. В качестве пеногасящих веществ применяют различные вещества, например

спирты, полиамиды жирных кислот, жидкие жирные кислоты и их глицериды, пропиленгликоли и их гидрофобные производные, силиконовые масла. Из спиртов для гашения пены чаще всего используются циклогексанол, амиловый и октиловый спирты, а также смеси высших спиртов, получающиеся как побочные при синтезе метилового спирта.

Большая дозировка или недостаточная степень перемешивания антивспенивателей или пеногасителей может привести к разделению фаз и коагуляции, а так же появлению на поверхности покрытия бумаги таких дефектов, как чешуйчатость, масляные пятна, неравномерность впитывания краски. Поэтому наряду с использованием химических добавок необходимо предусматривать технологические меры, предотвращающие попадание воздуха в системы для приготовления, перемешивания и перекачивания покровных составов.

3.6. Отвердители

Отвердители, или сиккативы, - вещества, добавляемые к синтетическим смолами маслам для повышения скорости их высыхания. Поглощение кислорода, обуславливающее высыхание масел, с добавками сиккативов происходит значительно быстрее, чем в их отсутствие. В качестве сиккативов используют растворимые в маслах и лаковых растворителях соли некоторых тяжелых металлов и одноосновных органических кислот (мыла) общей формулы $(RCOO)_x Me$ (Me - металл, главным образом Co, Mn, Pb, реже Ca, Zn, Fe, V и др., R - алифатический или алициклический радикал, x - валентность металла). Сиккативы выпускают в виде растворов в органических растворителях, а также твердых продуктов, в том числе порошков, и вязких паст. Наиболее распространены мыла нафтенных кислот (нафтенаты). Кроме того, используют мыла кислот льняного масла (линолеаты), кислот канифоли (резинаты), кислот таллового масла (таллаты). Ненасыщенные линолеаты, резинаты и таллаты наиболее эффективны, но склонны к окислению при хранении, что, приводит к ухудшению растворимости этих сиккативов и к снижению их активности. Мыла насыщенных кислот, например нафтенаты, при хранении не окисляются, поэтому наиболее устойчивы во времени.

Действие сиккативов основано на том, что они выполняют роль катализатора окисления смолы или масла (кобальтовые или марганцевые), увеличивая скорость поглощения кислорода в процессе отверждения покрытия, или ускоряют полимеризацию смолы (свинцовые, цинковые, железные), способствуя образованию мостиков между молекулами полимера и возникновению трехмерной структуры.

Количество вводимого в покровный слой отвердителя составляет 0,004 - 0,6 % к массе смолы и зависит от его свойств,

состава смол и от содержания наполнителей. Наличие в составе фенолформальдегидных смол (антиокислителей), сажи, диоксида титана и других наполнителей требует повышенного расхода отвердителя, так как смолы препятствуют высыханию масла, а наполнители адсорбируют отвердитель. Количество сиккатива строго регламентируется, так как с повышением его концентрации ускоряется старение покрытий, сопровождающееся изменением его цвета и потерей эластичности.'

3.7. Дубители

Покрытия, полученные с применением крахмала, белков, поливинилового спирта, производных целлюлозы и других водорастворимых полимеров, не обладают достаточной водостойкостью из-за набухания и растворения указанных веществ в воде. Поэтому в покровные составы добавляют **дубители** - вещества, понижающие растворимость пленкообразующих, клеящих и связующих веществ, а так же самого покрытия. Дубители обычно используются в тех случаях, когда покрытие должно обладать определенной водостойкостью: при каландрировании с предварительным увлажнением, при нанесении печати офсетным способом или когда при эксплуатации возможен контакт с водой (афиши, этикетки, упаковка для мыла и замороженных продуктов и т.д.).

В качестве дубителей обычно используют вещества, содержащие альдегидные и аминные группы, термореактивные смолы, соли металлов. Сущность процесса дубления водорастворимых полимерных веществ в покрытии заключается в переводе их в нерастворимое состояние путем образования координационных связей, поперечных мостиков, соединяющих молекулы полимеров в единый комплекс. Так, при добавлении альдегидосодержащих соединений (формальдегида, глиоксаля) или аминов (гексаметилентетрамина) происходит связывание молекул казеина или другого белкового вещества поперечными мостиками за счёт вовлечения в реакцию amino- и карбоксилсодержащих групп в молекулах белков. Расход этих веществ составляет 0,25-5 % от массы вещества.

Придание водостойкости покрытию на основе крахмалов, поливинилового спирта основывается, на реакциях, имеющих место между гидроксильными группами полимеров и активными, например, альдегидными группами вводимых дубителей. При введении в покровный состав термореактивных карбамидных (меламино-, карбамидоформальдегидных) смол имеет место образование поперечно связанных структур между смолой и водорастворимыми

полимерами, например, крахмалом, эфирами целлюлозы, в результате чего повышается водоустойчивость покрытия.

В практике мелования для придания водостойкости покрытию широко используется введение в пигментную суспензию соединений двух- и поливалентных металлов (от 5 до 10 %), чаще всего солей цинка, алюминия в виде сульфата алюминия или цинка, цинката аммония, алюмината натрия, а также гидроксида кальция (известня). За счет образования координационных связей между металлом и карбоксильными группами связующих (белковых веществ, карбоксиметилцеллюлозы, акриловых полимеров и др.) образуются сложные соединения с пониженной водорастворимостью.

Однако введение дубителей непосредственно в покровный состав, особенно с высоким содержанием сухого вещества, довольно часто приводит к повышению вязкости, что не всегда допустимо. Поэтому дубители часто вводят в состав непосредственно перед подачей на машину. Дубители также могут наноситься на готовое покрытие или на волокнистую основу с последующей их диффузией в покровный слой. При обработке готового покрытия дубители наносятся либо орошением, либо обработкой пигментного покрытия летучими или разлагающимися при сушке газообразными веществами. Выбор того или иного метода зависит от композиции покрытия, прежде всего от вида пленкообразующего вещества, а также от технологии, типа оборудования и требований к конечному продукту.

3.8. Антисептики

Покрытия, содержащие природные органические вещества (казеин, крахмал, животный клей) подвержены биологическому разрушению, являясь питательной средой для микроорганизмов. Дисперсии синтетических полимеров, как правило, не являются питательной средой для развития микроорганизмов, исключение представляют поливинилацетат, поливиниловый спирт или производные целлюлозы. Они подвержены поражению грибами, пленки их не плесневеют, но они не оказывают сопротивление разрастанию грибов на подложках. Если в покрытии присутствуют белки, то и синтетические полимеры могут быть подвержены биологическому поражению.

Для предупреждения биологического разрушения покрытий в их состав вводят **антисептики** - вещества, способные предупредить или приостановить развитие микроорганизмов (бактерий, грибов, плесени). Антисептики должны удовлетворять следующим требованиям: иметь, по отношению к грибам высокие токсические свойства и длительно сохранять их после введения в покровный состав; не ухудшать физико-механические свойства составов и бумаги-основы; не содержать

веществ, ядовитых для людей; не иметь запаха, цвета; быть дешевыми и доступными. Токсичность антисептика характеризуют так называемой предельной дозой, т.е. концентрацией антисептика (в искусственной питательной среде), вызывающей полную остановку роста гриба или прекращение разрушения материала.

По химическому составу антисептики, применяемые для покровных смесей и бумаги-основы, относятся к производным фенола, серосодержащим органическим соединениям, галогенопроизводным, аминам и четвертичным аммониевым солям. В качестве антисептиков применяют дихлор-, тетрахлор- и гексахлордиоксифенилметаны, получаемые конденсацией формальдегида с хлор-, 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфенолами. Высокоактивными антисептиками являются различные органические соединения ртути (ограниченно применяемые вследствие их токсичности), салициланилид, цинксалициланилид, 8-оксихинолят меди, 2,4,6-трихлорфенолят меди, пентахлорфенолят меди. Все эти вещества требуют большой осторожности при обращении с ними, так как они оказывают сильное токсическое действие на человека, их попадание в организм или на кожу человека может вызвать серьезные отравления.

Антисептики вводят в количестве 0,025 - 2 % от общей массы покровного или пропитывающего состава в зависимости от вида антисептика, основного вещества состава и условий эксплуатации изделия.

Соединения фенола обычно добавляют в количестве от 0,1 до 1,0 % от общей массы состава, а соединения, содержащие ртуть, в 5 раз меньше. Однако применение последних возможно только для некоторых технических видов упаковочной бумаги.

Для материалов, соприкасающихся с пищевыми продуктами, используют вещества, безвредные для человеческого организма. Наиболее часто для этих целей применяют соли бензойной кислоты, уксусную, и салициловую кислоту.

3.9. Антиоксиданты

Антиоксиданты (антиокислители, ингибиторы окисления) - вещества, предотвращающие или замедляющие процесс окисления кислородом. Антиоксиданты тормозят изменение свойств покровных составов при их хранении, переработке и в процессе эксплуатации. Так, антиоксиданты применяются при нанесении покрытия из расплава, что обусловлено необходимостью защиты этих полимеров от окисления в условиях переработки при высоких температурах. В процессе хранения покровных составов, особенно содержащих латексы синтетических каучуков, содержащих ненасыщенные связи и поэтому подвергающихся окислению, необходимо применение антиоксидантов. Антиоксиданты

являются обязательным компонентом свето-, теплочувствительных и копируемых видов бумаги, применяемых для оргтехники и средств связи.

Действие антиоксидантов чаще всего связано с цепным механизмом окислительных реакций. Окисление органических веществ молекулярным кислородом протекает по цепному механизму. Главную роль в этих реакциях играет перекисный радикал $\text{RO}_2\cdot$, с которым реагируют молекулы антиоксиданта. В результате каждой такой реакции активный радикал $\text{RO}_2\cdot$ заменяется малоактивным радикалом из молекулы антиоксиданта, не способным энергично продолжать цепь. Поэтому реакция в присутствии антиоксидантов замедляется или приостанавливается.

В качестве антиоксидантов с данным механизмом действия широко применяются ароматические соединения, содержащие фенольные или аминогруппы.'

К другой группе антиоксидантов, которые взаимодействуют с перекисями без образования радикалов, относятся диалкилсульфиды, эфиры фосфористой кислоты. Так, действие диалкил-сульфида состоит в разрушении гидропероксидов ($\text{ROOH} + \text{R}_1\text{SR}_1 \rightarrow \text{ROH} + \text{R}_1\text{SOR}_1$), которые накапливаются в окисляющемся углеводороде и, распадаясь на свободные радикалы, ускоряют дальнейший процесс окисления. Отрицательным свойством многих антиоксидантов является их способность к изменению окраски при окислении. Наиболее интенсивно окрашивающимися оксидантами являются вещества, содержащие аминогруппы. Практически не вызывают окрашивания антиоксиданты на основе диалкилсульфидов.

Важным требованием, предъявляемым к антиоксидантам, особенно используемым в пищевой промышленности, является ограничение их токсического действия. Некоторые антисептики типа фенолов допущены для применения в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами. Ароматические амины более токсичны, чем фенолы, эфиры пирокатехинфосфористой кислоты действуют на центральную нервную систему; наименее токсичен среди эфиров фосфористой кислоты три- (п-нонилфенил)-фосфит. В зависимости от вида стабилизируемого вещества расход антиоксиданта в среднем составляет от 0,01 до 5 % к массе покрытия.

3.10. Антистатика

Полимерные материалы имеют высокие диэлектрические свойства и поэтому при формировании покрытия на бумаге-основе, а также в процессе переработки бумаги с покрытием, например на упаковочных автоматах, происходит электризация пленки вследствие

накапливания зарядов статического электричества. Электризация покрытия при наличии летучих растворителей создает опасность воспламенения из-за возможности возникновения искры; она оказывает вредное воздействие на обслуживающий персонал, вызывает слипание пленки в рулоне, нарушающее работу узлов размотки на печатных или упаковочных линиях. Электризация может вызвать так же может вызвать затруднения при нанесении покрытий или печати на бумагу-основу (вследствие явления отталкивания частиц, возникающего из-за зарядов на пленке и подложке, загрязнения пылью и т.д.).

Возникновение зарядов статического электричества происходит вследствие трения полимерных пленок о металлические и гуммированные поверхности валиков и других деталей оборудования. В момент контакта трущихся поверхностей осуществляется переход носителей тока - электронов и ионов - от одного тела к другому. В результате на обоих телах возникают заряды, одинаковые по величине, но различные по знаку; с металлических поверхностей заряд стекает легко, но оборудование для этого должно быть обязательно заземлено. Высокое объемное и поверхностное сопротивление полимеров, являющихся диэлектриками, препятствует утечке зарядов и приводит к накоплению их на поверхности пленки.

Интенсивность образования статического электричества зависит от соотношения скоростей возникновения заряда и его утечки, а утечка - от удельного сопротивления материала, если его величина не превышает 10^7 Ом, статическое электричество не образуется. Полимеры, используемые для образования пленочных покрытий, имеют значительное удельное сопротивление, от 10^{11} до 10^{18} Ом, которое зависит от химической природы материала, упорядоченности и ориентации макромолекул, степени кристалличности, наличия различных примесей, влаги. При наличии в макромолекулах полярных групп типа -ОН, -COОН, -СО-, -СЕ - электризация значительно уменьшается.

Повышение влажности способствует утечке зарядов тем больше, чем гидрофильнее полимер: при относительной влажности воздуха 24 и 64 % удельное сопротивление поливинилового спирта составляет 10^{12} и 10^{10} Ом.

Наиболее эффективное воздействие на утечку электростатических зарядов с поверхности покрытий оказывают **антистатики** - вещества, понижающие статическую электризацию при нанесении на поверхность покрытий или в процессе эксплуатации изделий. В качестве антистатиков применяют: электропроводящие материалы, некоторые пленкообразующие материалы с хорошими антистатическими свойствами, поверхностно-активные вещества.

Электропроводящими материалами являются порошки металлов и их оксидов, графит, сажа, которые вводят в состав покровных смесей и при правильном выборе связующего дающие покрытия с высокой электрической проводимостью. В качестве электропроводящих материалов применяют гигроскопические соли, например CaCl_2 , MgCl_2 , а также такие гигроскопические вещества, как глицерин, гликоли.

Пленкообразующими полимерами с хорошими антистатическими свойствами, которые используют для приготовления растворов или дисперсий, наносимых на поверхность подложки, являются полимеры с различными функциональными заместителями (например, N-алкиламидными), а также полиэлектролиты. Высокими антистатическими свойствами обладают полиакриловая кислота, полиакриламид, поли-N-винилимидазол и другие.

В качестве антистатиков используют поверхностно-активные вещества, содержащие гидроксильную или аминогруппу, например продукты взаимодействия оксида этилена с алифатическими аминами или спиртами, алифатические или ароматические кислые эфиры фосфорной кислоты, нейтрализованные органическими (диэтаноламин) или неорганическими основаниями.

Антистатики вводят в количестве 0,1 - 0,5 %. Однако введение их неблагоприятно сказывается на диэлектрических и санитарно-гигиенических свойствах пленок, поэтому часто прибегают к нейтрализации статического электричества.

3.11. Растворители и разбавители

Растворителями являются жидкости, которые не вызывают химических превращений пленкообразующего вещества и испаряются в процессе пленкообразования, такие растворители называются лаковыми. Часто о летучести растворителей судят по температуре их кипения. В соответствии с этим растворители делят на: низкокипящие (быстро улетучивающиеся, $t_{\text{кип.}}$ ниже 100°C), среднекипящие (со средней летучестью $t_{\text{кип.}}$ $100 - 150^\circ\text{C}$) и высококипящие (медленно улетучивающиеся $t_{\text{кип.}}$ выше 150°C).

В целях ускорения сушки покрытий желательны растворители с низкой температурой кипения, но при использовании низкокипящих растворителей не удастся получить ровное покрытие и, кроме того, возможно его помутнение, так как в результате быстрого улетучивания растворителя охлаждается окружающий воздух и конденсирующаяся при этом влага проникает в пленку, что приводит также к скручиванию пленки. Материалы, содержащие медленно улетучивающиеся растворители, требуют длительной сушки, поэтому предпочитают применять растворители со средней летучестью или смеси быстро и медленно улетучивающихся растворителей. При использовании

смесей растворителей необходимо учитывать возможность образования азеотропных смесей, чаще с минимумом температуры кипения, что приводит к ускорению улутучивания растворителей.

Растворяющая способность растворителей определяется соотношением полярностей растворителя и пленкообразующего. Сильно полярные растворители, а также растворители, способные образовывать прочные водородные связи (например, низшие спирты), наиболее пригодны для полярных пленкообразующих фенолформальдегидных смол; поливинилацеталей. Неполярные углеводороды, особенно ароматические, хорошо растворяют неполярные и слабополярные пленкообразующие - растительные масла, битумы. Лучшие растворители для пленкообразующих со средней степенью полярности, например для нитроцеллюлозы, - кетоны (ацетон, метилэтилкетон) и сложные эфиры (амилацетат, изобутилацетат и др.).

Растворители обычно дорогостоящие продукты, поэтому часто их заменяют более дешевыми разбавителями. **Разбавители** представляют собой одно- или многокомпонентную жидкость, улутучивающуюся при сушке покрытия, не растворяющую пленкообразующий материал, но смешивающуюся с-растворителем и, желательно, являющуюся растворителем для вводимого пластификатора. Разбавители не только не обладают растворяющей способностью по отношению к пленкообразующему веществу, но, наоборот, способны вызывать его осаждение. Они могут быть добавлены лишь в определенном количестве, характеризующемся "числом разбавления", которое определяется отношением объемов разбавителя (нерастворителя) и растворителя в момент осаждения высокомолекулярного пленкообразующего вещества из исходного раствора. Большое число разбавления характерно для ароматических углеводородов.

Растворяющая способность растворителей тем выше, чем меньшее его количество требуется для получения раствора рабочей вязкости, а также чем ниже температура и больше количество разбавителя, при которых пленкообразующее вещество выпадает в осадок (объемная концентрация разбавителей в смеси с растворителем может достигать 50 %). Летучесть растворителей во избежание преждевременного осаждения пленкообразующего при сушке покрытия должна быть, как правило, несколько меньше, чем у применяемых в смеси с ними разбавителей.

Некоторые растворители, так называемые скрытые растворители, проявляют свое растворяющее действие только в смесях с истинными растворителями; а также с нерастворителями (разбавителями). Так, при получении нитролаков применяют смеси этил- или бутилацетата (истинные растворители) и толуола или

ксилола (разбавители). Благодаря использованию таких смесей может быть существенно снижена стоимость покрытия. Низшие спирты (метилловый, этиловый) являются эффективными скрытыми растворителями.

Необходимо помнить, что все растворители влияют на вязкость, однородность, склонность к гелеобразованию при пониженных температурах, токсичность и пожароопасность покровных и пропитывающих составов.

Растворители, как правило, горючи и взрывоопасны (исключение -хлорированные углеводороды). О горючести растворителей судят по температуре вспышки их паров, которая не превышает 45 °С. Температура самовоспламенения растворителей находится в пределах 250 - 650 °С. Большинство растворителей вызывает при частом соприкосновении с кожей ее обезжиривание; следствием этого могут быть дерматиты и экземы. Пары растворителей могут раздражать дыхательные пути, оказывать усыпляющее действие, разрушать гемоглобин (например, бензол, применение которого в качестве лакового растворителя еще со времен СССР запрещено). Санитарные нормы допустимого содержания паров растворителей в воздухе находятся в пределах 10 - 1000 мг/м³. Санитарные нормы, которые значительно ниже противопожарных норм, принимают за основу при расчете вентиляции цехов.

Современные тенденции развития промышленности связаны с разработкой упаковочных материалов на основе бумаги, не содержащих растворителей, например применение водных дисперсий пленкообразующих и связующих веществ.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные виды вспомогательных веществ, входящих в композицию покровных и пропитывающих составов.
2. Какие из вспомогательных веществ относятся к поверхностно-активным а так же к модификаторам вязкости?
3. Какие основные требования предъявляются к пластификаторам?
4. Какой тип эмульгатора чаще всего применяется для получения покровных составов в производстве упаковочных материалов на основе бумаги.

5. Какую роль при диспергировании твердых веществ выполняют понизители твердости?
6. Что такое пена?
7. Приведите примеры антивспенивателей.
8. Охарактеризуйте роль дубителей в покровных составах.
9. Какие требования предъявляются антисептикам?
10. В покровные составы, каких видов упаковочных бумаг обычно вводятся антиоксиданты?
11. К какому типу химических веществ относятся антиоксиданты?
12. К каким отрицательным эффектам может привести электроизоляция покрытия?
13. Что такое лаковые растворители?
14. В чем заключается роль разбавителей?
15. Расскажите о вредном воздействии растворителей на человека. Какие существуют санитарные нормы?

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология обработки и переработки бумаги / С.А. Пузырев, Т.С. Бурова, С.П. Кречетов, П.Т. Рыжов: Учебник для техникумов.- М.: Лесная промышленность, 1985. – 312 с.
2. Флят Д.М. Свойства бумаги. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1986. – 680 с.
3. Кречетова С.П. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона.
4. Леонович А.А., Оболенская А.В. Химия древесины и полимеров: Учебник для техникумов. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 152 с.
5. Леман Х., Рихтер Л. Материалы для переработки бумаги: Пер. с нем. С.В. Бабурина. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 248 с.
6. Бондарев А.И. Производство бумаги и картона с покрытием: Учебное пособие для профтехучилищ. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 192с.
7. Жвирблите А.К., Жданов Н.Ф. Химия древесины и целлюлозы.: Учебное пособие. Свердловск, 1985. – 96 с.
8. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон / Козубова Г.М., Зотова-Спановская Н.П.: Атлас. – Петрозаводск, 1976. – 146 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава 1. БУМАГА-ОСНОВА 5

1.1. Волокнистые материалы, используемые в производстве бумаги-основы	5
и основные способы их получения	5
1.2 Влияние свойств исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции	7
1.2.1. Влияние морфологических свойств исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции	12
1.2.2. Влияние химического состава исходных волокнистых материалов на конечные свойства готовой продукции	15
1.2.3. Бумагообразующие свойства различных видов целлюлозы	19
1.3. Процессы производства бумаги-основы	30
1.4. Свойства бумаги-основы	32
1.4.1. Структура бумаги	32
1.4.2. Механическая прочность	36
1.4.3. Деформационные свойства	38
1.4.4. Оптические свойства	40
1.4.5. Реакционная способность	41
1.5. Требования, предъявляемые к бумаге-основе при различных способах ее обработки и переработки	41
1.5.1. Требования к бумаге-основе, исходя из конечных свойств готовой продукции	41
1.5.2. Требования к бумаге-основе, при различных способах нанесения покрытий	44
1.5.3. Требования к бумаге-основе, исходя из типа устройства, используемого для нанесения покрытий	45

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ УПАКОВКИ НА ОСНОВЕ БУМАГИ 47

2.1. Пигменты и наполнители	47
2.1.1. Белые пигменты (наполнители)	47
2.1.2. Цветные пигменты (наполнители)	52
2.1.3. Металлические пигменты (наполнители)	56
2.1.4. Слюдаые пигменты	57
2.1.5. Люминесцентные пигменты (наполнители)	57

2.1.6. Влияние пигментов (наполнителей) на свойства упаковочных материалов на основе бумаги	59
2. 2. Связующие вещества в покровных составах	60
2.3. Проклеивающие вещества	66
2.4. Полимерные материалы, используемые в качестве покрытий в производстве упаковочных материалов на основе бумаги	69
2.5. Нефтепродукты, используемые для покрытий и пропитки бумаги-основы	74
2.5.1. Парафин, парафинирующие смеси и воски	75
2.5.2. Битумы	76
2.5.3. Масла	78

Глава 3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВРНЫХ И ПРОПИТЫВАЮЩИХ СОСТАВОВ

80

3.1. Диспергаторы	81
3.2. Пластификаторы	83
3.3. Эмульгаторы	85
3.4. Модификаторы вязкости	87
3.5. Антивспениватели и пеногасители	90
3.6. Отвердители	92
3.7. Дубители	93
3.8. Антисептики	94
3.9. Антиоксиданты	95
3.10. Антистатики	96
3.11. Растворители и разбавители	98

ЛИТЕРАТУРА 102

Учебное текстовое электронное издание

**Медяник Надежда Леонидовна
Агеев Аркадий Яковлевич
Мишурина Ольга Алексеевна
Родионова Наталья Ильинична**

**МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ
УПАКОВКИ НА ОСНОВЕ БУМАГИ**

Учебное пособие

Редактор Е.В. Минулина
1,47 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2014 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химии, технологии упаковочных производств
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru