

Целлюлоза
Pulp

Бумага
Paper

Картон
Board

04 [2008]

- "Совет" продолжает работу...
- Рассказывают корреспонденты "ЦБК"
- Интервью В.А. Кручка.
- И снова о Клоотском Протоколе.
- Новости технологии.
- Предлагают поставщики: PapCel; Балтех; Andrítz; Körber; Festo...
- Приглашают французские компании.
- Выставки '2008 (продолжение публикации)
- Листая страницы истории.

Исследование возможности направленного регулирования структуры покрытия в процессе поверхностной проклейки бумаги

Л.Г. Махотина, Э.Л. Аким,
СПбГТУРП

Основные способы поверхностной обработки бумаги и картона для улучшения оптических и печатных свойств, прочности поверхности — поверхностная проклейка и мелование.

Традиционно для поверхностной проклейки бумаги и картона используют системы на основе водорастворимых полимеров и наиболее часто модифицированного крахмала. При печати на высокоскоростном полиграфическом оборудовании и современной копировально-множительной технике у такого материала наблюдается повышенная пыльность, расплывание краски/чернил, смешение краски/чернил различных цветов, проникновение краски/чернил на обратную сторону листа. Это связано с тем, что в крахмальной пленке, сформированной на поверхности бумажного полотна в процессе сушки возникают значительные усадочные напряжения, приводящие к появлению микротрещин, по которым при печати происходит расплывание и проникновение чернил в толщу листа, снижается прочность поверхности и возникает пыльность.

Анализ литературных данных показал, что внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, существенно зависят от

скорости протекания релаксационных процессов и определяются не всей усадочной системой, а только незавершенной усадкой, развивающейся после нарастания вязкости или перехода растворов в студнеобразное состояние [1].

Цель данной работы — исследовать возможность снижения величины усадочных напряжений за счет направленного регулирования процесса студнеобразования.

Эксперимент

Возможность направленного регулирования студнеобразованием изучали на модельном эксперименте, позволившем смоделировать процесс поверхностной проклейки, в котором формирование покрытия вели как через стадию студнеобразования, так и минуя её. Для модельного эксперимента в качестве пленкообразующего полимера использовали метилцеллюлозу (МЦ). Усадочные напряжения изучали на модельных пленках, имитирующих поверхностное покрытие.

Водный раствор метилцеллюлозы является полимерной системой с нижней критической температурой смешения (НКТС). Для раствора метилцеллюлозы резкое возрастание вязкости и образование опалесцирующего студня, что указывает на двухфазность системы,

начинается при температуре 25–60 °С, в зависимости от степени замещения МЦ, молекулярной массы и концентрации раствора. Для модельного эксперимента использовали метилцеллюлозу (МЦ) средней степени этерификации с молекулярной массой (ММ) около 100 000.

Фазовая диаграмма для системы МЦ — вода [2] позволила определить нижнюю критическую температуру смешения (НКТС), которая для данной марки МЦ составляет 27–34 °С, область неограниченного смешения II ниже и область разделения фаз I выше НКТС 27–34 °С.

Пленки, моделирующие покрытие, отливали из водного раствора МЦ (2% и 5 %). Концентрацию полимера выбирали по величине вязкости, при которой обеспечивается равномерное нанесение покрытия при использовании пленочного пресса. Сушили пленки при температуре 20 °С, соответствующей, согласно полученной нами фазовой диаграмме области неограниченного смешения и обеспечивающей проведение процесса сушки, минуя стадию студнеобразования и при температуре 60 °С, соответствующей, согласно фазовой диаграмме, области существования студня и обеспечивающей проведение процесса сушки через стадию студнеобразования.

Величину усадочных напряжений оценивали по величине модуля упругости и термомеханическим кривым для полимерных пленок. Модуль упругости, определяющий уровень межмолекуляр-

Таблица 1.

Влияние условий формования на модуль упругости метилцеллюлозных пленок

Концентрация раствора МЦ, %	Модуль упругости, ГПа, при температуре сушки, °С	
	60 °С	20 °С
2	6,2	5,1
5	3,4	2,5

ного взаимодействия макромолекул, является косвенной характеристикой усадочных напряжений, возникающих при формировании покрытий. Измерения проводили на релаксметре напряжений (табл. 1).

Анализ представленных данных показал, что модуль упругости пленок, полученных через стадию студнеобразования, выше, чем для пленок, полученных без стадии студнеобразования. Это, вероятно, связано с тем, что при получении пленок из МЦ через стадию студнеобразования образующаяся каркасная фаза увеличивает густоту пространственной сетки. Это приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия, обуславливает уменьшение сегментальной подвижности, поэтому на термомеханических кривых (рис. 1) для пленок, полученных через студнеобразное состояние, значительные деформации, соответствующие высокоэластическому состоянию, наблюдаются при более высоких температурах, чем для покрытия, полученного из раствора.

Для бумаги и картона, которые подвергаются воздействию воды при офсетной печати и соприкосновению с красками на водной основе при печати на струйном принтере, важно, чтобы не только первичные усадочные напряжения, возникающие в процессе поверхностной проклейки, были, как можно меньше, но и вторичные усадочные напряжения, возникающие в покрытии в процессе сушки после печати, должны иметь наименьшее значение. Кривые кинетики развития усадочных напряжений, возникающих в МЦ пленках, при сушке после обработки в воде, снимали

на релаксметре напряжений (рис. 2). Как видно из рис. 2 у пленки, полученной через студнеобразное состояние, кривая имеет S-образный характер и отражает развитие всех оставшихся напряжений. Нижний, слабовосходящий участок, отвечает действию сил, обусловленных поверхностным натяжением жидкости и началу действия капиллярных сил, то есть периоду возникновения уплотняющегося поверхностного слоя системы и началу формирования градиента влажности. Второй, круто поднимающийся участок, соответствует завершению процесса образования верхнего максимально уплотненного слоя и постепенному обезвоживанию его до потери сольватных слоев и распространению влияния сил капиллярной контракции в глубинные слои пленки, вплоть до полного удаления жидкой фазы. Третья, верхняя часть кривой, отражает три явления: уравнивание сжимающих сил капиллярной контракции с противодействующими им силами упругого сопротивления структуры; влияние релаксационных процессов вблизи максимума напряжений; возникновение сил когезионно-адгезионных связей в точках вторичных контактов.

Возникновение значительной величины усадочных напряжений связано с тем, что при формировании покрытия через студнеобразное состояние образуется пористое покрытие с криптогетерогенной структурой, в котором возникают значительные силы капиллярной контракции, вызывающие рост второй составляющей усадочных напряжений при практически одинаковых силах упругого сопротивления структуры. Для пленки,

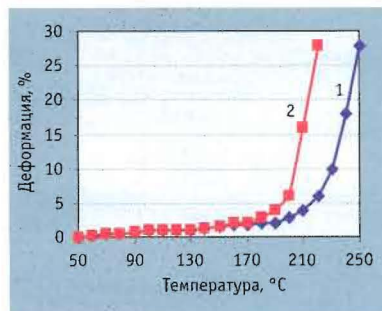


Рис. 1. Термомеханические кривые МЦ пленок: 1 — формирование через студнеобразование; 2 — формирование, минуя студнеобразование

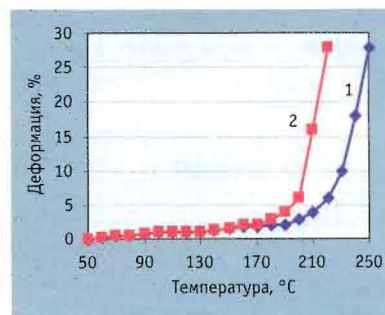


Рис. 2. Кинетика развития усадочных напряжений, возникающих в покрытии в процессе сушки после печати: 1 — пленка, полученная через студнеобразное состояние; 2 — пленка, полученная минуя студнеобразное состояние

полученной минуя студнеобразное состояние, величина вторичных усадочных напряжений значительно ниже, так как она имеет гомогенную структуру.

На основании проведенных модельных экспериментов было показано, что внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, существенно зависят от скорости протекания релаксационных процессов и увеличиваются в том случае, если процесс формирования покрытия идет через стадию студнеобразования. Для снижения величины усадочных напряжений, возникающих в покрытие в процессе поверхностной

Таблица 2.

Таблица 2.

Реологические свойства растворов крахмала						
Вид крахмала	$\eta_{\max}/\eta_{\min}$ 10 % р-р 30 °С	Вязкость, Па·с ($\tau = 10$ Па)				η_{30}/η_{65} 10 %
		6 % раствор		10 % раствор		
		30 °С	65 °С	30 °С	65 °С	
1	5,0	~20,00	8,00	~20,00	9,49	2,1
2	6,7	0,40	0,22	0,40	0,35	1,1
3	8,0	0,27	0,20	0,40	0,30	1,3
4	3,3	1,80	0,80	2,20	1,20	1,8
4+АК дисперсия	1,52	-	-	0,76	0,44	1,7

проклейки, необходимо направленно регулировать студнеобразование и по возможности вести процесс формирования покрытия, минуя стадию студнеобразования.

В настоящее время поверхностную проклейку проводят на пленочных прессах. Раствор пленкообразующего полимера, являющегося основным компонентом композиции для поверхностной проклейки, при помощи дозирующего стержня наносится на поверхность валов пресса. На валах происходит охлаждение покровной композиции (до 40-30 °С) и снижение напряжения сдвига (до 0 Па). Наиболее часто при поверхностной проклейке бумаги и картона для печати используют модифицированный крахмал, водный раствор которого является полимерной системой с верхней критической температурой смешения (ВКТС). Были изучены различные виды крахмала, используемого в настоящее время при поверхностной проклейке бумаги и картона для печати и отличающиеся исходным сырьем, способом модификации, молекулярной массой.

Исследование реологических свойства растворов крахмала показало, что для всех видов характер течения и вязкость зависит от концентрации и, особенно, от температуры (рис. 3). Снижение температуры с 65 до 30 °С приводит к росту вязкости в 1,1-2,1 раза (табл. 2). При этом для кривых снятых при температуре 30 °С

градиент максимальной и минимальной ньютоновской вязкости, который может быть использован в качестве условной меры структурированности системы, составляет для разных видов крахмала от 3,2 до 8,0. Для крахмала № 1 снижение температуры приводит к пластичному характеру течения с возникновением предельного напряжения сдвига 40 Па. Это вероятно связано с тем, что охлаждение растворов крахмала и снижение напряжения сдвига приводит к образованию стабилизированной водородными связями трехмерной сетки студня.

Этот эксперимент позволил симитировать процессы, происходящие на валу пленочного пресса, и показал, что при использовании в проклеивающей композиции растворов крахмала, после нанесения и охлаждения на валах пленочного пресса до 30 °С, процесс пленкообразования идет (рис. 4) по пути 0-5-6. При этом, как только концентрация ω_1 превысит концентрацию ω_c , начинается процесс разделения на фазы ω_1 и ω_2 , в системе происходит студнеобразование, о чем свидетельствует рост вязкости, значительная величина градиента максимальной и минимальной вязкости и изменение характера течения при снижении температуры на валах. При передаче гелеобразной пленки на впитывающую бумагу, находящуюся в зазоре между валами и при прохождении полотна бумаги от пленочного пресса до суши, процесс студнеобразования

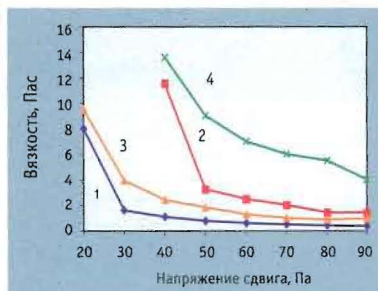


Рис. 3. Кривые течения для крахмала № 1: 1 — 6% раствор при 65 °С; 2 — 10% раствор при 65 °С; 3 — 6% раствор при 30 °С; 4 — 10% раствор при 30 °С

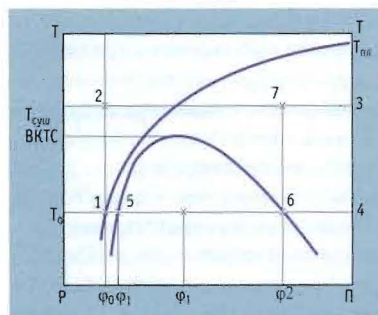


Рис. 4. Фазовая диаграмма для системы крахмал — вода

еще больше усиливается за счет влияния капиллярно-пористой структуры бумаги [3]. После суши и охлаждения (путь 6-7-3-4) формируется пористое покрытие с криптогетерогенной структурой и высокой величиной как первичных, так и вторичных усадочных напряжений, приводящих к появлению микротрещин, по которым при печати происходит расплывание и проникновение чернил в толщу листа, снижается прочность поверхности и возникает пылимость.

Таким образом, для формирования покрытия с низкой величиной усадочных напряжений необходимо, чтобы процесс студнеобразования отсутствовал или начинался как можно позже, и не на валах пленочного пресса, а только после соприкосновения с бумагой.

Мы исследовали возможность направленного регулирования процесса

студнеобразования за счет использования в качестве проклеивающей композиции системы на основе смеси растворов и дисперсий полимеров гидрофильных и гидрофобных. В качестве гидрофильного полимера использовали окисленный крахмал № 4, в качестве гидрофобного — синтетический сополимер на основе стирол-акрилатов в виде дисперсии (АК).

Анализ данных реологического исследования показал, что введение в покровную композицию дисперсии гидрофобного сополимера (табл. 2) не оказывает влияние на характер течения, однако приводит к снижению вязкости. Снижение температуры приводит к незначительному росту вязкости и не вызывает рост градиента максимальной и минимальной ньютоновской вязкости.

Такой характер влияния дисперсий, вероятно связано с тем, что твердая фаза дисперсии состоит из гидрофобного полимерного ядра — сферических частиц синтетических сополимеров, окруженных защитным коллоидом. Частицы сополимера адсорбируются на гидроксильных группах крахмала, снижают межмолекулярное взаимодействие и препятствует процессу студнеобразования.

Таким образом, проведенные реологические исследования показали, что введение синтетических дисперсий позволяет направленно регулировать процесс студнеобразования и проводить процесс поверхностной проклейки, минуя фазовое разделение.

Исследования влияния синтетических дисперсий на печатные свойства показало, что введение их в раствор крахмала в количестве от 6 до 12 % приводит к уменьшению воздухопроницаемости, впитываемости при одностороннем смачивании по Кобб₆₀ и незначительному увеличению линейной деформации. Исследование влияния дисперсий на качество струйной печати показало, что уже введение 0,5-1 % дисперсии приводит к снижению растекания и затекания.

Обсуждение результатов

Анализ полученных данных позволил предположить следующий механизм структурообразования покрытия при поверхностной проклейке на пленочном клеильном прессе. В процессе поверхностной проклейки композиции, содержащей дисперсии синтетических сополимеров, пленкообразование при охлаждении на валах пленочного пресса, а затем при сушке идет по пути 0-1-2-7-3, минуя студнеобразование. При переносе жидкой пленки на бумагу, проходящую в зазоре между валами, капиллярно-пористая структура бумаги заполняется, а поверхность покрывается крахмально-полимерно-водяной смесью. Происходит образование взаимопроницающей сетки, встроенной в каркас целлюлозной матрицы. В процессе сушки на волокнах целлюлозы формируется пленка, состоящая из гидрофильной крахмальной матрицы с гидрофобными полимерными частицами, равномерно распределенными в ней. Температура сушки бумаги значительно превышает температуру стеклования синтетических сополимеров, поэтому, когда в крахмальной матрице начинают возникать усадочные напряжения, синтетические сополимеры, находясь в высокоэластическом состоянии и сохраняя свою пластичность, придают эластичность крахмально-полимерной пленке и снимают возникающие усадочные напряжения, предотвращая тем самым появление микротрещин.

Такое влияние дисперсий на качество струйной печати объясняется тем, что в результате проклейки на поверхности бумаги образуется эластичная пленка без микротрещин, состоящая из гидрофильной крахмальной матрицы с гидрофобными сополимерными частицами, равномерно распределенными в ней. Гидрофильный крахмал впитывает воду из капель краски/чернил, предотвращая смешивание и затекание. Увеличение гидрофобности поверхно-

сти за счет наличия синтетического сополимера обеспечивает уменьшение набухания и проникновения на обратную сторону листа краски/чернил, закрепление красителя на волокне, для достижения высокой оптической плотности и наименьшее расплывание в виде зазубрин. При наличии синтетического сополимера адгезия тонера при печати на лазерном принтере и копировальных аппаратах улучшается за счет увеличения средства тонера к поверхности бумаги.

Выводы

1. Показано, что внутренние напряжения, возникающие при формировании полимерных покрытий, существенно зависят от скорости протекания релаксационных процессов и увеличиваются в том случае, если процесс формирования покрытия идет через стадию студнеобразования.

2. Предложен механизм структурообразования покрытия при поверхностной проклейке на пленочном клеильном прессе.

3. Показано, что направленное регулирование процесса студнеобразования, за счет использования в композиции для поверхностной проклейки бинарной смеси полимеров с заданными реологическими свойствами, позволяет улучшить все основные печатные свойства материала.

Список литературы.

1. **Зубов П.И., Сухарева Л.А.** Структура и свойства полимерных покрытий // М.: Химия. 1982. — С. 255.
2. **Махотина Л.Г., Романова Т.Н., Роговина Л.З., Аким Э.Л.** Вискозиметрический метод получения фазовых диаграмм для растворов студнеобразующих эфиров целлюлозы // Химия древесины. — 1989. — № 5 — С. 25-27.
3. **Аким Э.Л.** Синтетические полимеры в бумажной промышленности. // М.: Лесная промышленность. — 1986. — С. 248.