

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

С. М. Тарасов

**Химические вспомогательные средства в производстве
целлюлозных композиционных материалов**

*Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебно-методического пособия для студентов
направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 "Химическая технология"
профиля "Химическая технология переработки древесины"*

Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 661.71
Т 35

Рецензент: профессор кафедры химии и биотехнологии А.Н. Иванкин

Работа подготовлена на кафедре химии

Тарасов, С. М.

Т35 Химические вспомогательные средства в производстве
целлюлозных композиционных материалов: учеб.-методич.
пособие / С. М. Тарасов. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 36 с.

В пособии рассматриваются основные источники загрязнений на предприятиях лесопромышленного комплекса, влияние загрязнений на окружающую среду, способы предотвращения их появления, снижения их количества и токсичности, основные способы очистки воды, используемые реагенты, очистное оборудование.

УДК 661.71

Учебное издание

Тарасов Сергей Михайлович

Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов

Под редакцией автора

Компьютерный набор и верстка автора

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г.

Подписано в печать 06.2016. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м²

Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 2,25.

Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,
Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.

E-mail: izdat@mgul.ac.ru

По вопросам приобретения литературы издательства ГОУ ВПО МГУЛ
обращаться в отдел реализации.

Телефон: 8 (498) 687-41-33, E-mail: kurilkina@mgul.ac.ru

© С. М. Тарасов, 2016
© ГОУ ВПО МГУЛ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при производстве целлюлозных композиционных материалов всё больше внимания уделяется использованию химических вспомогательных средств (ХВС). Это связано с необходимостью решения целого комплекса задач:

- повышения качества продукции при всё возрастающих требованиях к ее потребительским свойствам и жесткой рыночной конкуренции;
- возможности максимально использовать в технологии целлюлозных композиционных материалов относительно дешевые волокнистые полуфабрикаты (ВПФ), такие, как листовенная целлюлоза, древесная масса и особенно макулатура;
- оптимизации работы производственного оборудования, максимального повышения его производительности;
- экологических проблем, снижения количества и вредности промышленных выбросов.

Указанный комплекс задач фактически охватывает все сферы производства целлюлозных композиционных материалов, и решение этих задач в настоящее время представляется особенно актуальным. Одним из наиболее перспективных путей их решения является разработка рациональных промышленных схем использования ХВС. В эту группу веществ входит широкий спектр различных материалов, отличающихся по своему химическому строению, составу, и имеющих разное назначение: гидрофобизирующие составы, коагулянты, флокулянты, упрочняющие и удерживающие добавки, деаэраторы, биоциды, поверхностно-активные вещества (ПАВ) для различных целей и др.

Никакое современное производство целлюлозных композиционных материалов не обходится без применения ХВС. Однако некоторые схемы их использования в настоящее время являются устаревшими и не могут удовлетворить современные требования к технологическому процессу производства и качеству конечной продукции. В то же время появление новых ХВС, в том числе отечественного производства, открывает возможности их перспективного использования в промышленности, но для этого необходимы научные исследования, касающиеся изучения свойств этих веществ, их поведения в процессе производства продукции и их влияния на ее качество.

В связи со сложившейся в России экономической обстановкой в настоящее время наблюдается значительное отставание российской

промышленности в технологии использования ХВС для производства целлюлозных композиционных материалов по сравнению с экономически развитыми странами. В то же время технологическое использование ХВС зарубежного производства, и, как следствие, почти полная зависимость от западного рынка, для России с ее богатыми ресурсами и возможностями кажется противоестественным. Поэтому для российской промышленности особенно актуальным представляется разработка собственных ХВС и их производство из отечественного сырья, а также использование уже существующих в настоящее время ХВС, но не находящихся широкого промышленного применения из-за недостаточности или отсутствия научных разработок в области их промышленного использования.

При разработке схем использования ХВС для производства целлюлозных композиционных материалов важно знать не только свойства каждого отдельно исследуемого вещества или композиции, но и их взаимное влияние друг на друга и на свойства конечного продукта при их подаче в волокнистую массу и формировании готового материала. Сочетаемость ХВС между собой – один из главных критериев их совместного использования в современных схемах подачи химикатов. Для некоторых ХВС эти вопросы до настоящего времени не исследовались, и поэтому в настоящее время они всё еще актуальны. Кроме того, учитывая вышеуказанный фактор сочетаемости ХВС, можно предполагать, что с разработкой новых веществ этой группы в свою очередь возможно более широкое и эффективное использование ХВС, которые уже были разработаны или даже выпускались в промышленных масштабах, но не находили широкого применения при производстве целлюлозных композиционных материалов.

1.1. Современные тенденции использования химических вспомогательных средств в производстве целлюлозных композиционных материалов

В настоящее время большинство видов целлюлозных композиционных материалов изготавливается с использованием ХВС. Введение в волокнистую массу каждого отдельного вида ХВС – гидрофобизирующих, упрочняющих, удерживающих, флокулирующих и др. – придает материалу определенные свойства, требующиеся для каждого конкретного вида продукции. Однако применительно к современному производству целлюлозных композиционных материалов правильнее было бы говорить не о влиянии каждого отдельного вида ХВС на получаемый материал, а о влиянии на него принятой для данного материала *системы подачи химикатов*, то есть комбинации ХВС, подаваемых в волокнистую массу в определенном соотношении и

определенной последовательности. Ведущими фирмами, производящими химикаты для бумажной промышленности, такими, как “Hercules”, “BASF”, “Kemira” и др., разработаны системы подачи химикатов для производства каждого конкретного вида продукции, которые включают системы упрочнения, удержания, и др. Современные системы подачи химикатов, разработанные и применяемые ведущими фирмами, ориентированы в первую очередь на производство продукции в нейтральной и слабощелочной средах. Это полностью согласуется с современной тенденцией к переходу на «нейтральную» технологию, что вызвано рядом преимуществ, достигаемых благодаря такому переходу:

- более высокая степень гидрофобности получаемого материала;
- возможность использования CaCO_3 в качестве наполнителя;
- бóльшая прочность материала;
- лучшие потребительские свойства материала;
- уменьшение коррозии оборудования;
- возможность увеличения зольности материала;
- увеличение эффективности действия оптических отбеливателей;
- снижение энергозатрат на производство;
- снижение эксплуатационных расходов.

В отличие от производства целлюлозных композиционных материалов в кислой среде при $\text{pH} = 4,5 \dots 5,0$, которое в современном производстве используется всё реже, нейтральное производство требует применения специальных химикатов, которые не используются в первом случае. К таким веществам относятся димеры алкилкетенов (ДАК) – димеризованные продукты на основе кетенов высших жирных кислот, получаемые путем химического синтеза и использующиеся для придания целлюлозным композиционным материалам гидрофобных свойств. Диапазон эффективного действия ДАК лежит в интервале $\text{pH} = 6,8 \dots 8,5$, когда большинство видов гидрофобизирующих составов на основе канифоли, как правило, малоэффективны.

Анализ мирового рынка гидрофобизирующих материалов говорит о следующем положении дел на перспективу (по данным американской компании “Hercules”):

- стабильное потребление гидрофобизирующих составов на основе димеров алкилкетенов (ДАК) – около 42 %;
- прогрессирующее потребление гидрофобизирующих составов на основе алкенилсукциновых ангидридов («ASA»); в настоящее время примерно 8 %;
- прогрессирующее применение поверхностной обработки; в настоящее время около 12 %;
- снижение применения гидрофобизации канифольными материалами; в настоящее время около 38 %.

Следует обратить внимание, что приведенные данные актуальны в первую очередь для развитых стран Запада. Широкое применение синтетических гидрофобизирующих материалов вызвано не только их преимуществами, но также и ограниченностью природных, в частности, лесных, ресурсов многих развитых стран. Для России, с ее обширными лесными запасами, отказ от дешевых гидрофобизирующих материалов на основе канифоли кажется противоестественным. Автором установлено, что при правильно организованной технологии производства даже с применением канифольной гидрофобизации можно добиться высокого качества получаемой продукции путем выбора оптимальных условий производства и оптимального сочетания вводимых в бумажную массу химикатов. Разработкой новых канифольных и композиционных гидрофобизирующих составов с последующим определением условий их осаждения и закрепления на целлюлозном волокне можно значительно оптимизировать процесс гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов. Однако это не означает отказ от целлюлозореактивных гидрофобизирующих веществ (способных вступать в химическую реакцию с целлюлозой с образованием прочной ковалентной связи), хотя бы по той причине, что для некоторых видов композиционных материалов на основе целлюлозы невозможно добиться высокого качества без их использования, тем более что эти вещества уже начали производиться в России. Например, промышленное производство димеров алкилкетенов освоено на ОАО «Химпром», г. Волгоград.

Что касается поверхностной обработки, то наиболее эффективно сочетать ее с гидрофобизацией в массе, особенно если в составах для поверхностного нанесения не присутствуют собственно гидрофобизирующие вещества. В настоящее время практически все сорта высококачественной писче-печатной бумаги выпускаются с обязательной поверхностной обработкой, что, однако, не исключает необходимости применения гидрофобизации в массе.

Разработка новых гидрофобизирующих материалов и новых гидрофобизирующих составов на их основе, также как и новых систем упрочнения-удержания, ставит перспективу дальнейшего прогрессирующего развития технологии производства целлюлозных композиционных материалов, и технологии их гидрофобизации – в частности.

Для более эффективного действия ДАК и повышения качества получаемой продукции «нейтральная» технология требует применения специальных удерживающих веществ, повышающих удержание мелочи и наполнителя в толще листа изготавливаемого целлюлозного композиционного материала, а также веществ-фиксаторов, связывающих присутствующие в производственной воде нежелательные анионные загрязнения, ухудшающие качество продукции и технологический процесс

производства. В качестве удерживающих агентов чаще всего используются полимеры катионного, иногда – анионного характера, например, полиакриламиды (ПАА); в качестве веществ-фиксаторов – катионные полиэлектролиты, образующие с анионными загрязнениями нерастворимые в воде соединения, способные эффективно осаждаться на целлюлозном волокне. Обычно вещества для удержания и фиксации используются в комбинациях, которые носят название *систем удержания*. Часто это двухкомпонентные системы, такие, как «Композил» и «Гидрокол», получившие широкое распространение в Европе, или “Fennosil” фирмы “Kemira”.

Для упрочнения изготавливаемого материала в современных системах подачи чаще всего применяют модифицированные крахмалы или синтетические смолы.

Также широкое применение нашли другие всевозможные вспомогательные химикаты, такие, как деаэраторы, коагулянты, флокулянты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), смолы-катализаторы и др.

Часто каждый отдельный вид ХВС нельзя строго отнести к какой-то одной их перечисленных групп, так как он часто может сочетать в себе свойства веществ из разных групп. Например, катионные крахмалы обладают удерживающими, флокулирующими, упрочняющими и, по некоторым данным, фиксирующими свойствами. Полиоксихлорид алюминия (ПОХА) сочетает в себе свойства коагулянта, флокулянта, удерживающего агента и фиксатора.

Более подробно свойства каждой отдельной группы ХВС рассмотрены в разделе 1.2.

1.2. Общие представления о химических вспомогательных средствах и их влиянии на качество целлюлозных композиционных материалов

Как уже было показано в разделе 1.1, по характеру воздействия на свойства бумажной массы и конечной продукции химические вспомогательные средства (ХВС) можно подразделить на группы, хотя эта классификация может быть во многом условной.

1.2.1. Гидрофобизирующие вещества

Это широкий ассортимент материалов и составов на их основе, использующихся для придания целлюлозным композиционным материалам устойчивости к воде и водным растворам – гидрофобности. Полагают, что гидрофобные свойства целлюлозного композиционного

материала достигаются за счет осаждения и закрепления частиц гидрофобизирующего вещества на целлюлозных волокнах, их попадания в поры целлюлозного композиционного материала, благодаря чему повышается поверхностное натяжение на границе раздела фаз «воздух–вода–гидрофобная частица», препятствующее проникновению воды в толщу материала. До недавнего времени гидрофобизацию целлюлозных композиционных материалов ошибочно называли термином «проклейка», гидрофобизирующие материалы соответственно «проклеивающими веществами», а составы на их основе – «клеями». Эта ошибочная терминология берет начало еще с тех далеких времен (VI–XIX вв.), когда для придания бумаге пониженной впитываемости воды ее обрабатывали животным или крахмальным клеем, до изобретения в 1807 г. способа гидрофобизации бумаги канифолью.

1.2.1.1. Материалы на основе канифоли

Данные материалы, вырабатываемые на основе природной канифоли, до недавнего времени являлись наиболее распространенными в мировом производстве целлюлозных композиционных материалов. Однако в промышленно развитых странах в настоящее время они постепенно вытесняются синтетическими гидрофобизирующими материалами. Следует, однако, отметить, что для России с ее богатыми лесными ресурсами и, как следствие, практически неограниченной сырьевой базой для многотоннажного производства дешевых канифольных продуктов, использование гидрофобизирующих материалов на основе канифоли представляется направлением чрезвычайно актуальным. Однако это возможно только в случае комплексного решения проблем, возникающих при использовании этих материалов в производстве целлюлозных композиционных материалов, и связанных, прежде всего, с некоторым ухудшением качества продукции и в целом низкой технологичностью процесса ее изготовления. Достижение этой задачи видится в настоящее время в оптимизации процесса производства путем тщательного подбора сочетания химических добавок, подаваемых в волокнистую массу до формования из нее целлюлозного композиционного материала, таких, как собственно гидрофобизирующие составы на основе канифоли, а также коагулянты, флокулянты, упрочняющие и удерживающие добавки, деаэраторы и пр. Важной также представляется разработка и производство новых канифольных гидрофобизирующих составов, отвечающих современным требованиям.

Однако получение продукции необходимого качества с использованием гидрофобизации с помощью канифоли при применении выше перечисленных мероприятий технологического характера возможно только в случае наиболее полной научной проработки фундаментальных

химических и физико-химических процессов, происходящих при образовании бумажного листа в условиях гидрофобизации канифолью, особенно при применении новых видов ХВС. Это особенно актуально в настоящее время по той причине, что, несмотря на длительную историю использования канифольной гидрофобизации (с начала 19-го века), ее механизм в настоящее время является недостаточно выясненным, и все теоретические представления в этой области базируются на нескольких в той или иной мере подтвержденных гипотезах.

Кроме того, одним из главных недостатков «классической» гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов с помощью канифоли является использование для ее эффективного осуществления кислой среды при формовании бумажного полотна ($\text{pH} = 4,3 \dots 5,0$). В настоящее время, однако, разработаны системы гидрофобизации составами на основе канифоли, когда pH формования может быть $6,5 \dots 7,5$. Представляется перспективным, особенно для российской промышленности, дальнейшее совершенствование технологии канифольной гидрофобизации, что позволит выпускать целлюлозные композиционные материалы высокого качества при их относительно низкой себестоимости.

Ниже приводятся характеристики основных классов гидрофобизирующих составов на основе канифоли, используемых в технологии целлюлозных композиционных материалов.

Составы на основе полностью омыленной канифоли (уст. «клеи-пасты»). Данные материалы производятся на основе канифоли, полностью омыленной щелочью, и представляют собой, за вычетом примесей, натриевые соли смоляных кислот (резинаты натрия). Обычно для получения этих составов используется химически модифицированная живичная, талловая или экстракционная канифоль. К достоинствам данных гидрофобизирующих составов следует отнести возможность использования для их получения практически любых сортов промышленно выпускаемой канифоли, простую технологию приготовления, невысокую себестоимость, возможность получения составов высокой концентрации (около 75 %), устойчивость к влиянию погодных условий (холода и тепла), биологическую стойкость. Особо следует отметить их эффективность при определенных условиях в среде, близкой к нейтральной, при $\text{pH} = 6,8 \dots 7,0$. Автором найдены условия, при которых составы на основе полностью омыленной канифоли могут успешно применяться при $\text{pH} = 7,5$ для производства высококачественных видов бумаги с использованием мела в качестве наполнителя, что подробно рассмотрено в экспериментальной части.

Однако в настоящее время применение полностью омыленной канифоли в технологии бумаги и картона сведено к минимуму из-за следующих недостатков: повышенный расход состава и коагулянта

(обычно – сернокислого алюминия, в технике часто называемого ошибочным термином «сернокислый глинозем» или просто «глинозем») и, как следствие, повышенное содержание химикатов в оборотной воде и сточных водах предприятий, снижение качества продукции; повышенные требования к качеству производственной воды и, в частности, к ее жесткости, из-за возможной реакции резинатов натрия с магниевыми и кальциевыми солями с образованием нерастворимых осадков, не способных придавать целлюлозным композиционным материалам гидрофобных свойств.

Главным отрицательным фактором при использовании полностью омыленной канифоли является ее относительно невысокая эффективность, которая объясняется специфичностью их поведения в технологическом потоке: склонность к гидролизу, приводящая к потерям канифоли с подсеточной водой; высокая температура плавления гидрофобных осадков (более 120° С), часто недостижимая на некоторых предприятиях при сушке целлюлозных композиционных материалов, и связанное с этим ухудшение кроющей способности; более низкая гидрофобность алюморезинатных комплексов по сравнению, например, с дисперсными частицами свободной канифоли.

Составы на основе частично омыленной канифоли (уст. «белые клеи»). Главное их отличие от составов на основе полностью омыленной канифоли – содержание в них, помимо резинатов натрия, 15–20 %, иногда больше, свободных (неомыленных) смоляных кислот, которые придают им характерную окраску, от которой и идет их название. Свободная смола находится в этих составах в дисперсном виде, а стабилизатором в данном случае являются резинаты натрия, проявляющие некоторую поверхностную активность. Применение дополнительных стабилизаторов не требуется. Гидрофобизирующая эффективность «белых клеев» несколько выше, чем у полностью омыленной канифоли, очевидно, за счет присутствия в них отрицательно заряженных дисперсных частиц смоляных кислот, при введении сернокислого алюминия в волокнистую массу способных к перезарядке и эффективному осаждению на целлюлозном волокне, за счет чего достигается более эффективная гидрофобизация. Однако по сравнению с полностью омыленной канифолью «белые клеи» более требовательны к сырью для их изготовления. В настоящее время разработана технология гидрофобизация бумаги и картона в массе «белым клеем» в нейтральной и даже слабощелочной среде, что, однако, влечет за собой очень большой расход гидрофобизирующего состава и необходимость применения некоторых дорогостоящих химикатов. В современной технологии производства целлюлозных композиционных материалов «белые клеи» используются очень редко.

Составы на основе свободных смоляных кислот (уст. «высокосмоляные клеи»). В настоящее время это – единственный класс

канифольных гидрофобизирующих составов, широко применяемых для производства целлюлозных композиционных материалов, в частности, в бумажной промышленности для производства самых разнообразных сортов бумаги и картона, от высококачественных писче-печатных бумаг повышенной белизны до тароупаковочных бумаг и картона из 100 % макулатуры. «Высокосмоляные клеи» представляют собой гидрофобизирующие составы, в которых большая часть содержащихся в них смоляных кислот находится в свободном дисперсионном виде. Для придания этим дисперсиям устойчивости требуется применение специальных стабилизаторов. Большинство выпускаемых промышленно «высокосмоляных клеев» достаточно требовательны к сырью, то есть для их приготовления требуется, как правило, высококачественная канифоль, и технология их приготовления по сравнению с технологией производства составов на основе полностью омыленной канифоли несколько более сложная. Поэтому выпускаемые в настоящее время промышленные «высокосмоляные клеи» достаточно дороги. Однако по сравнению с «клеями-пастами» они имеют ряд существенных преимуществ, главное из которых – более высокая эффективность, поэтому их расход на тонну готовой продукции примерно в 2 раза ниже. Качество продукции при их использовании выше, а технологические потоки предприятий, их использующих, – чище, так как при правильно подобранных условиях гидрофобизации дисперсные частицы свободной смолы хорошо удерживаются на целлюлозном волокне в отличие от продуктов гидролиза полностью омыленной канифоли, уходящих с подсеточной водой и способных вызывать смоляные отложения на оборудовании. Кроме того, дисперсии смоляных кислот устойчивы к солям жесткости воды и при их действии не выпадают в осадок, поэтому при их использовании к качеству производственной воды предъявляются меньшие требования, чем при использовании полностью омыленной канифоли или «белого клея».

Характерным представителем «высокосмоляных клеев», выпускаемых промышленно, является «Сакоцелл 309», ТУ–2454–001–44408713–99. Этот гидрофобизирующий состав достаточно широко применяется в российской бумажной промышленности. Он вырабатывается из высококачественных сортов модифицированной укрепленной канифоли – смеси талловой и живичной с применением казеина в качестве стабилизатора. Концентрация по сухому веществу – 30%. «Сакоцелл 309» может быть использован в широком интервале pH (4,3...7,5), однако при его применении при гидрофобизации в нейтральной, а тем более слабощелочной среде, требуется применение специальных химикатов (алюминат натрия, квасцы, полиоксихлорид алюминия и др.) и неизбежен повышенный расход гидрофобизирующего состава. При применении «Сакоцелла 309» в «классической» схеме гидрофобизации с сернокислым алюминием не рекомендуется поднимать значение pH

формования выше 6,2 во избежание падения уровня гидрофобности конечного материала.

Большинство канифольных дисперсионных гидрофобизирующих составов, в том числе и «Сакоцелл 309», имеют ряд существенных недостатков. Использование в их композиции природных полимеров в качестве стабилизаторов, в частности, казеина, неизбежно ведет к их биологической неустойчивости. Трудность получения стабильных концентрированных водных дисперсий смоляных кислот ведет к тому, что эти дисперсии агрегативно и седиментационно неустойчивы, то есть склонны к выпадению в осадок с течением времени. Всё это существенно снижает срок хранения канифольных дисперсионных гидрофобизирующих составов. Кроме того, воздействие низких температур и замораживания может привести к разрушению канифольных дисперсий, что особенно актуально для России. Выше перечисленные проблемы технологии «высокосмоляных клеев» в настоящее время находятся на стадии разрешения, и частично уже разрешены. Главным техническим решением в данном случае представляется правильный подбор стабилизаторов для канифоли в водной среде, которые бы отвечали предъявляемым требованиям. Использование в композиции «высокосмоляных клеев» разных сортов канифоли, таких, как некоторые сорта талловой и экстракционной, а не только высококачественных, существенно расширяет сырьевую базу для их производства и снижает себестоимость, поэтому представляется направлением достаточно перспективным.

Талловый пек. Данный материал представляет собой отход производства талловых продуктов – побочных продуктов сульфатцеллюлозного производства. Может быть использован в качестве гидрофобизирующего материала при производстве некоторых темных сортов целлюлозных композиционных материалов, для которых не нормируется показатель «белизна». Подается в волокнистую массу в больших количествах, значительно превышающих расход «клеев-паст» при том же уровне гидрофобности. Однако следует отметить, что использование подобного гидрофобизирующего материала может повлечь за собой снижение качественных показателей конечной продукции, в том числе прочностных. В литературе имеются данные о возможности использования таллового пека для гидрофобизации мешочной бумаги без заметного ухудшения ее прочностных показателей.

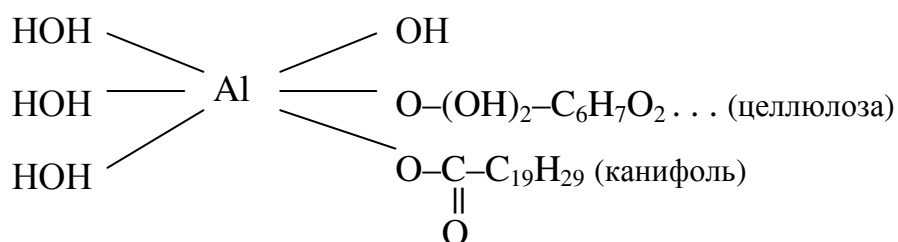
Современные представления о механизме гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов канифольными продуктами. Несмотря на почти 200-летнюю историю гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов продуктами на основе канифоли, единой всеобъемлющей теории этого важного процесса до настоящего времени не существует. Такое положение объясняется исключительной сложностью происходящих при этом явлений,

обусловленных многокомпонентным гетерогенным составом волокнистой массы и различной природой ее основных компонентов. При этом физико-химическое взаимодействие всех компонентов, участвующих в процессе гидрофобизации, механизм и кинетика процесса зависят от многих факторов: вида канифоли, вида и способа получения гидрофобизирующего состава, химического состава растворенных в производственной воде веществ, вида и химического состава волокнистого материала, структуры его поверхности, вида применяемых коагулянтов, вида вспомогательных химических добавок, активной кислотности среды, температуры массы, режима формирования, очередности введения в волокнистую массу гидрофобизирующих и других компонентов, продолжительности контакта компонентов массы, продолжительности перемешивания массы и др.

Имеется три научных интерпретации механизма осаждения и закрепления гидрофобизирующих частиц на волокне с помощью соединений алюминия: теория гидроксида алюминия; координационная теория; электростатическая теория.

Согласно теории гидроксида алюминия, сульфат алюминия, вводимый в волокнистую массу после подачи туда же гидрофобизирующего состава, гидролизуетсся с образованием гидроксида алюминия, который притягивается и удерживается волокном с образованием положительно заряженного комплекса «гидроксид алюминия – волокно». Данный комплекс притягивает к себе и удерживает отрицательно заряженные частицы канифольного клея.

В соответствии с координационной теорией, считается, что частицы клея связываются с волокном посредством полиядерного алюминиевого комплекса по схеме:



Электростатическая теория основана на том, что эффект гидрофобизации целлюлозного волокна определяется изменением ζ -потенциала частиц диспергированного в воде канифольного материала под влиянием адсорбции ионов Al^{3+} .

Введенный в волокнистую массу сульфат алюминия диссоциирует на ионы:



Ионы Al^{3+} , адсорбируясь на диспергированных в воде частицах канифольного материала, сообщают им положительный заряд, и частицы притягиваются и удерживаются отрицательно заряженными волокнами.

Следует признать, что ни одна из указанных теорий не объясняет всего многообразия явлений, происходящих в этом многофакторном процессе. Но общепризнанным является наличие в механизме гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов составами на основе канифоли четырех этапов, которые должны быть качественно осуществлены в технологическом процессе:

- *распределение клеевых частиц в водно-волокнутой суспензии*: частицы проклеивающего материала должны быть равномерно распределены во всем объеме водно-волокнутой суспензии до введения коагулирующего и закрепляющего агента;
- *распределение и удержание клеевых частиц на поверхности волокон*: чем равномернее распределение и интенсивнее силы удерживания частиц клея на поверхности волокон, тем полнее удержание частиц под воздействием закрепляющего агента и тем лучше результаты проклейки; важную роль играет кроющая способность проклеивающего материала, которая зависит от степени его дисперсности;
- *ориентация*: в сушильной части необходимо обеспечение температурного режима сушки, при котором частицы клея ориентируются гидрофобной частью наружу;
- *закрепление на волокне*: достигается по мере термоконтактного обезвоживания проклеиваемого материала.

1.2.1.2. Материалы на основе продуктов переработки нефти

К этим материалам, использующимся для гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов, следует отнести нефтеполимерные смолы, парафин, воска, латексы. Несмотря на значительный опыт их промышленного использования и значительный научный задел в этой области, применение их в современной промышленности по сравнению с канифольными и целлюлозореактивными гидрофобизирующими материалами незначительно. Отличительной особенностью этих материалов является их более низкая стоимость по сравнению с канифольными гидрофобизирующими составами, а их применение позволяет добиться удовлетворительного уровня гидрофобности.

Особый интерес представляет применение для гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов парафина, по своей гидрофобности превосходящего канифоль и имеющего значительно более низкую стоимость. В настоящее время имеется значительный научный и практический опыт использования парафина для гидрофобизации

целлюлозных композиционных материалов. Парафин может быть использован в виде дисперсии, стабилизированной мылами высших жирных кислот, или в виде компонента композиционных канифольных гидрофобизирующих составов на основе омыленной канифоли, где стабилизаторами являются резинаты натрия. Возможно его использование в качестве компонента дисперсионного канифольного гидрофобизирующего состава. Большой интерес представляет также гидрофобизация дисперсиями парафина, стабилизированного полимерами, в том числе катионного характера. К отрицательным моментам применения парафина в технологии производства целлюлозных композиционных материалов следует отнести снижение прочностных свойств конечной продукции. Проблему эту можно решить, используя для гидрофобизации новые составы на его основе и новые системы упрочнения полотна целлюлозного композиционного материала, что позволит добиться высокого качества продукции. Например, введение парафина в композицию печатных видов бумаги ведет к повышению ряда ценных качественных показателей, например, наблюдается снижение пылимости и улучшение печатных свойств.

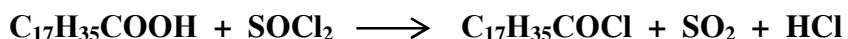
Однако следует отметить, что нефть, в отличие от леса, не является восполняемым ресурсом, и поэтому делать акцент на применении продуктов ее переработки в производстве целлюлозных композиционных материалов, скорее всего, не следует. Кроме того, привлечение в целлюлозно-бумажную и деревообрабатывающую промышленность продуктов из другой несмежной отрасли, в частности, нефтяной, может оказаться не всегда экономически выгодным.

1.2.1.3. Целлюлозореактивные материалы

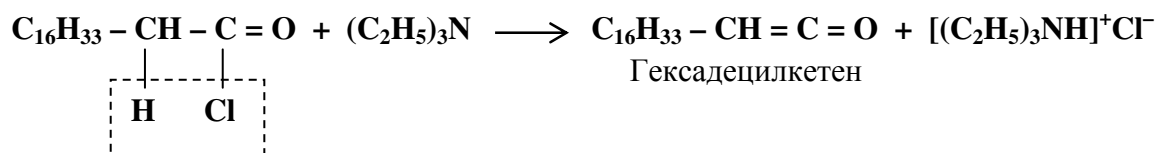
В настоящее время около 50 % всей продукции мировой бумажной промышленности выпускается с применением этих материалов. В странах Европейского Сообщества с их использованием вырабатывается 70 % высококачественной бумаги из целлюлозы, в Финляндии – 90 %. Главной особенностью этих материалов является то, что они способны вступать в химическое взаимодействие с целлюлозой, образуя ковалентную связь, обеспечивая тем самым высокий уровень гидрофобности. Самыми распространенными представителями этой группы являются димеры алкилкетенов (ДАК), менее распространенными – алкенил ангидриды янтарных кислот (ААЯК), или, как еще их называют, алкенилсукциновые ангидриды (АСА).

Димеры алкилкетенов. Это димеризованные продукты, получаемые химическим путем на основе высших жирных кислот, как правило, стеариновой и пальмитиновой.

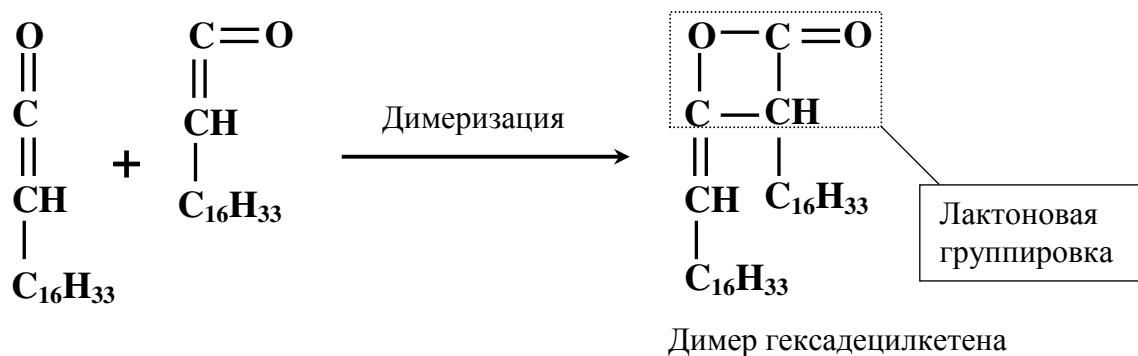
На первой стадии синтеза получают хлорангидрид стеариновой кислоты взаимодействием кислоты с хлористым тионилем:



Дегидрохлорированием хлорангидрида триэтиламиноом получают гексадецилкетен:



Гексадецилкетен в мономерной форме – очень реакционноспособное соединение и мгновенно димеризуется в ненасыщенный лактон:

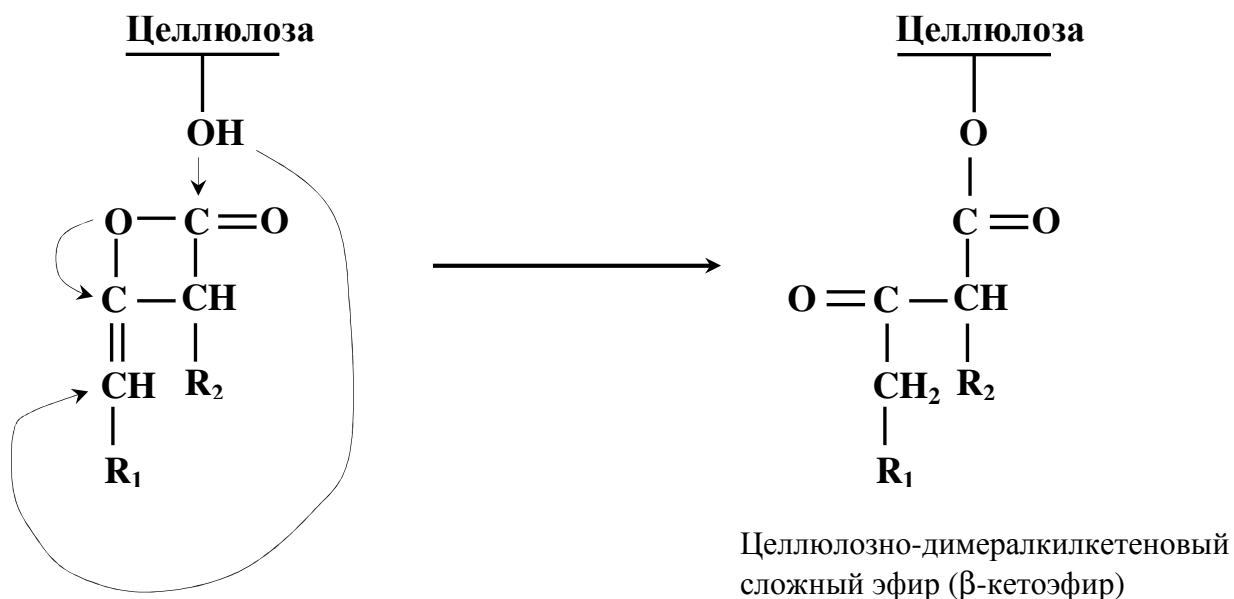


В воде ДАК нерастворимы, поэтому из них необходимо готовить дисперсию. Диапазон действия ДАК при введении их в волокнистую массу находится в интервале pH (6,5...9,0), но наилучшее значение pH составляет 7,5...8,0. pH среды выше 8,5 поднимать не рекомендуется из-за резкого ускорения протекания реакции взаимодействия ДАК с водой – гидролиза. Для осаждения на целлюлозном волокне дисперсные частицы ДАК не требуют добавки коагулянта (сернокислого алюминия и др.), что является их существенным преимуществом перед канифольными гидрофобизирующими составами. Закрепление частиц ДАК на целлюлозном волокне происходит путем протекания химической реакции ДАК с целлюлозой, которая начинается на стадии сушки целлюлозного композиционного материала, с образованием прочной ковалентной связи, благодаря чему достигается высокоэффективная и устойчивая гидрофобизация целлюлозного волокна.

На практике необходимая степень гидрофобности целлюлозного композиционного материала обеспечивается расходом ДАК от 0,1 до 0,5 %. Для лучшего удержания частиц гидрофобного материала на волокне рекомендуется дополнительно вводить в массу разные удерживающие добавки, например, катионный полиакриламид или катионный крахмал.

Реакция между ДАК и гидроксильными группами целлюлозы происходит на стадии сушки целлюлозного композиционного материала и существенно ускоряется с повышением температуры сушки. Процесс гидрофобизации с использованием ДАК можно разделить на три этапа:

- задержание гидрофобных частиц на волокне;
- нанесение гидрофобных частиц на поверхность волокна;
- химическая реакция между ДАК и гидроксильными группами на поверхности волокна.



Гидрофобизирующие составы на основе ДАК представляют собой водные дисперсии, стабилизированные полимерами. Рядом ведущих зарубежных фирм, таких, как “Hercules”, “BASF”, “Kemira” и др., выпускается широкий ассортимент гидрофобизирующих составов на основе ДАК, предназначенных для гидрофобизации разных сортов целлюлозных композиционных материалов. Разные марки этих составов отличаются, в частности, зарядом дисперсных частиц, который может варьироваться от нейтрального до сильно положительного, а также концентрацией сухого вещества, обычно находящейся в пределах 17–22 %.

В настоящее время разработаны и выпускаются ДАК отечественного производства, по своим характеристикам не уступающие зарубежным аналогам. Производитель этих материалов – ОАО «Химпром», г. Волгоград. Широкое внедрение гидрофобизирующих составов на основе этих ДАК в российскую бумажную промышленность представляется делом недалекого будущего.

Несмотря на многие положительные факторы нейтральной гидрофобизации с помощью ДАК, при ее использовании может возникать ряд трудностей. Концентрация ДАК в выпускаемых промышленно гидрофобизирующих составах, как правило, не превышает 19 %, что

является существенным недостатком их как товарных форм. Кроме того, следует отметить их высокую стоимость и повышенные требования к условиям хранения. Требуемый уровень гидрофобности при использовании ДАК достигается не сразу после изготовления целлюлозного композиционного материала, а нарастает постепенно с течением времени, достигая максимально возможного значения примерно за 2 недели. В связи с этим на старых предприятиях, где нет возможности максимально увеличить температуру сушки целлюлозного композиционного материала или производить его кондиционирование сразу после изготовления, при использовании гидрофобизирующих составов на основе ДАК могут возникать определенные проблемы. Следует также обратить внимание на повышенный износ оборудования при использовании в качестве наполнителя карбоната кальция (мела) из-за абразивного действия его частиц.

Алкенил сукциновые ангидриды (алкенил ангидриды янтарных кислот). Эти вещества получают обработкой полиолефинов нефти малеиновым ангидридом. Подобно ДАК, АСА способны вступать в химическую реакцию с целлюлозой с образованием ковалентной связи. Они достаточно легко эмульгируются в воде, однако отличаются повышенной реакционной способностью и легко гидролизуются, особенно при повышении температуры, из-за чего на их основе до сих пор не удалось получить состав длительного хранения. Дисперсии АСА в воде для гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов готовятся непосредственно на предприятиях незадолго до их подачи в производство. В основе их приготовления лежит метод интенсивного механического диспергирования АСА в воде с применением полимеров в качестве стабилизаторов. Невозможность получить составы сколько-нибудь длительного хранения является главным недостатком этих гидрофобизирующих материалов. Среди преимуществ следует назвать те же условия для нейтральной или слабощелочной гидрофобизации, что и для ДАК, однако реакция АСА с целлюлозой протекает быстрее, поэтому при их использовании можно получить высокий уровень гидрофобности уже сразу после изготовления целлюлозного композиционного материала. Также возможно использование дисперсий АСА для поверхностной обработки целлюлозных композиционных материалов в клеильных прессах, при этом возможно значительное снижение их расхода.

Остальные гидрофобизирующие материалы в промышленности применяются крайне редко и поэтому здесь не рассматриваются. Материалы для поверхностной обработки, по сути – связующие, основное назначение которых – создание сомкнутой поверхности листа целлюлозного композиционного материала с одновременным ее

упрочнением, рассматриваются в разделе 1.2.2, посвященном упрочняющим веществам.

1.2.2. Вещества для упрочнения целлюлозных композиционных материалов

Это соединения, которые при их введении в волокнистую массу способны осаждаться на целлюлозном волокне и образовывать дополнительные связи между волокнами, таким образом увеличивая прочность конечного материала. В современном производстве целлюлозных композиционных материалов в качестве таких веществ наиболее часто применяют природные полимеры – крахмал в природном и модифицированном виде, производные целлюлозы, реже – синтетические полимеры.

1.2.2.1. Крахмал

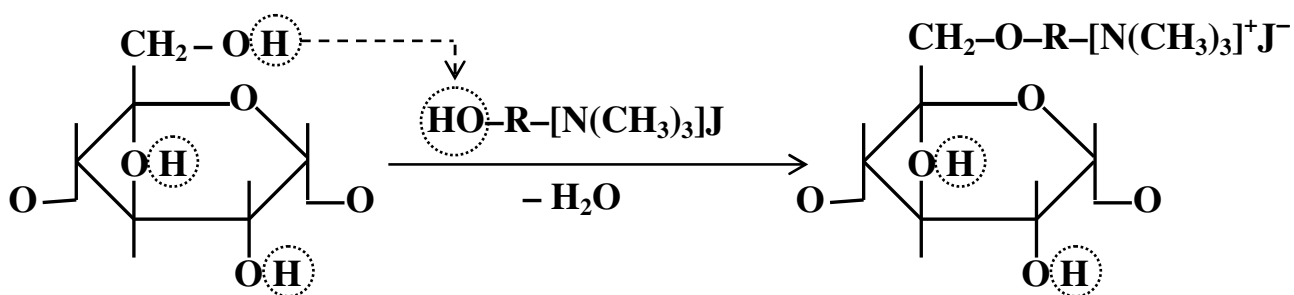
Крахмал – смесь полисахаридов, встречается в растениях в виде зерен. Его общая формула $[C_6H_{10}O_5]_n$. Полисахариды крахмала можно разделить на 2 главные фракции: амилозу и амилопектин. Макромолекула амилозы представляет собой линейные малоразветвленные цепи, состоящие из 200–4000 остатков D-глюкозы, которые связаны между собой α -гликозидными связями. Молекулярная масса полимера находится в пределах 32000–160000, он легко растворим в воде и дает маловязкие растворы.

Макромолекула амилопектина сильно разветвлена, она содержит от 600 до 10000 остатков D-глюкозы, связанных между собой α -1,4-гликозидными связями, а в местах ветвления – β -1,6-гликозидными связями, и обладает высокой полидисперсностью (молекулярная масса – от 100 000 до 1 000 000). В воде растворяется при нагреве, растворы имеют стабильную высокую вязкость и прозрачность. В среднем крахмал содержит 25 % амилозы и 75 % амилопектина.

Применение природного крахмала затруднено в связи с повышенной вязкостью его растворов и склонностью к ретроградации, т.е. к образованию осадка при хранении и охлаждении клейстера. Поэтому на практике чаще применяют модифицированные крахмалы: гидролизованные кислотами и энзимами, деструктурированные, окисленные, замещенные.

В последние годы наилучшим образом зарекомендовали себя катионные крахмалы. Их синтез выполняется химическими методами и заключается во введении в молекулу крахмала функциональных групп, несущих положительный заряд, например, четвертичный аммоний и

фосфор, третичные amino-, сульфо-, и другие группы. Введение групп в молекулу происходит в результате следующей реакции:



где R – гидроксипропил или ему подобные радикалы.

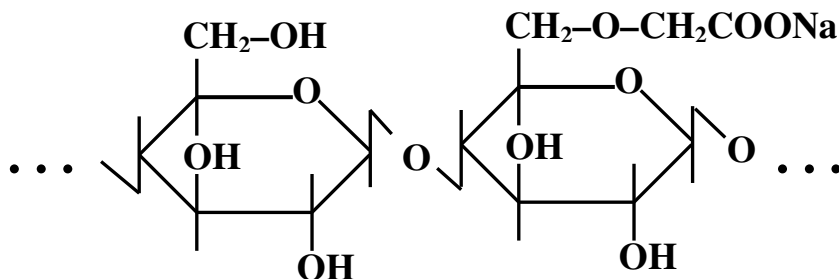
В водной среде четвертичные аммониевые группы несут положительный заряд, обуславливающий катионные свойства крахмалов. Степень замещения водорода в D-глюкозных звеньях катионными группами достигается 0,02–0,05 на одно звено.

Четвертичные аммониевые группы снижают температуру клейстеризации крахмала, причем наблюдается прямо пропорциональная зависимость между содержанием групп и снижением температуры. Приготовленные растворы крахмала являются стабильными даже при низких значениях pH, не подвержены ретроградации. Объясняется это возникающими силами отталкивания между группами третичного аммония, которые полностью ионизированы при низких значениях pH.

Катионный крахмал – исключительно эффективный материал для увеличения прочности целлюлозных композиционных материалов, повышения удержания мелкого волокна, наполнителей и улучшения процесса их гидрофобизации, а также улучшения обезвоживания бумажной массы на сетке бумагоделательной машины (по другим данным – добавка катионного крахмала, наоборот, может замедлить обезвоживание бумажной массы). Катионный крахмал применяется самостоятельно для поверхностной обработки и как эмульгатор для приготовления различных гидрофобизирующих составов для целлюлозных композиционных материалов, таких, как дисперсии ДАК, парафина, канифоли и др. После варки крахмальный клейстер разбавляют до концентрации 2–3%, в массу вводят при концентрации 0,2–2%. Для улучшения удержания и обезвоживания его добавка составляет 0,2–0,3%, для улучшения механических свойств целлюлозного композиционного материала – 0,5–1%. При использовании катионного крахмала его расход на поверхностную обработку может быть сокращен на 20–30 % по сравнению с нативным крахмалом, так как он более эффективно удерживается на волокне и обеспечивает при меньшем расходе необходимые показатели поверхностной прочности. Однако стоимость его, как правило, более чем в 2 раза выше, чем нативного крахмала, поэтому при использовании

катионного крахмала наряду с технологичностью производственного процесса должны быть учтены экономические факторы.

1.2.2.2. Натрий карбоксиметилцеллюлоза



В производстве целлюлозных композиционных материалов большое значение имеет карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), чаще всего используемая в виде натриевой соли (NaКМЦ).

NaКМЦ – перспективный связующий материал. По эффективности применения для поверхностной обработки она не уступает крахмалу, а по некоторым данным – даже превосходит его. NaКМЦ применяется для повышения прочности целлюлозных композиционных материалов в сухом состоянии. Как показывают производственные испытания, при добавке в волокнистую массу расход NaКМЦ может быть примерно в 4 раза меньше, чем катионного крахмала, для достижения примерно одинаковых прочностных показателей конечной продукции.

Чистый продукт NaКМЦ – это твёрдые материалы белого цвета с остатками волокнистой структуры или порошкообразные материалы, хорошо растворимые в воде. Важнейшим свойством этих материалов является вязкость, которая определяет технологичность применения их для поверхностной обработки целлюлозных композиционных материалов. Наряду со степенью полимеризации, концентрацией, видом растворителя и значением pH среды на вязкость большое влияние оказывает температура, необратимо изменяющая вязкость растворов NaКМЦ. Максимальная вязкость растворов наблюдается при pH = 6...9.

Товарная NaКМЦ промышленностью выпускается в виде технических и очищенных продуктов. Первые в зависимости от марки содержат 30...70 % основного вещества, а очищенные – до 90...99 %. NaКМЦ в водных растворах имеет анионный характер и без добавки вспомогательных веществ плохо закрепляется на целлюлозе. Коагулянт, добавляемый в волокнистую массу, превращает NaКМЦ в алюминиевую соль, полностью адсорбируемую волокном. При этом важны правильный выбор коагулянта и условий среды, иначе эффективность действия NaКМЦ может резко упасть.

Катионный крахмал и NaКМЦ являются основными упрочняющими добавками, применяемыми в производстве целлюлозных композиционных материалов. Другие полимерные материалы для тех же целей, главным образом синтетические, например, карбамидо- и меламиноформальдегидные олигомеры и полимеры, используемые для повышения прочности целлюлозных композиционных материалов в сухом и влажном состоянии, имеют ограниченное применение.

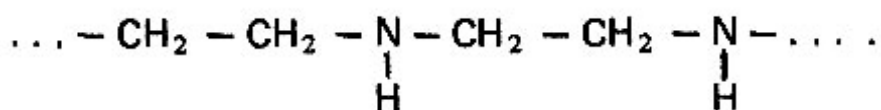
1.2.3. Вещества для повышения удержания компонентов

При формировании целлюлозного композиционного материала на сетке (например, при производстве бумаги) через сетку происходит фильтрация воды (обезвоживание). В результате этого часть мелкого волокна и наполнителя проваливается под сетку и уходит вместе с производственной водой в виде взвеси. Современная технология целлюлозных композиционных материалов требует достижения максимально возможного удержания мелкого волокна и наполнителя в листе материала при его формировании на сетке. Это вызвано следующими факторами: тенденция уменьшения массоемкости целлюлозных композиционных материалов с одновременным повышением содержания в них минеральных пигментов; повышение использования коротковолокнистых полуфабрикатов и мелочи; возрастающая замкнутость цикла водопользования на машинах по производству целлюлозных композиционных материалов и требуемая при этом тщательная очистка производственной воды; возрастающее значение экологических аспектов.

Существуют различные технологические мероприятия по повышению удержания мелкого волокна и наполнителя, однако наибольший оптимальный эффект может быть достигнут использованием ХВС, вызывающих коагуляцию или флокуляцию волокнистой массы. В связи с выше перечисленными факторами ассортимент ХВС для этих целей непрерывно расширяется.

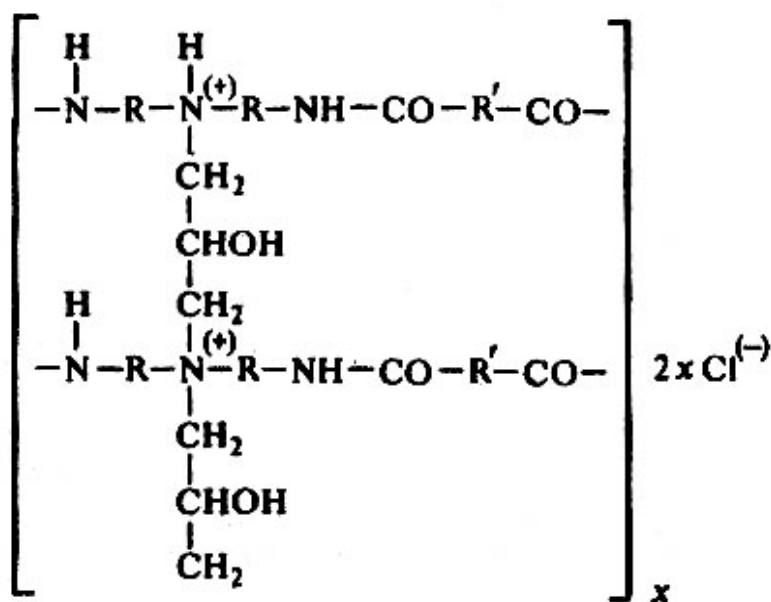
Наряду с неорганическими электролитами – сульфатом алюминия, алюминатом и силикатом натрия, натуральными органическими веществами, чаще – их модификациями (крахмал модифицированный, производные целлюлозы) всё более широко применяются синтетические органические полиэлектролиты. В соответствии с их химическими свойствами они подразделяются на следующие четыре группы:

1. *Полиэтиленимины (ПЭИ)* и их модификации. При полимеризации этиленимина образуются катионоактивные макромолекулы полиэтиленимина:

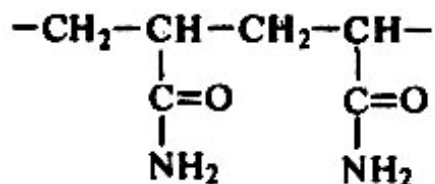


Для модификации ПЭИ используют карбамид, эпихлоргидрин или дихлорэтан.

2. *Полиамидамины* – продукты реакции многоосновных алифатических кислот с многоосновными алифатическими аминами, а также с веществами, содержащими несколько реакционноспособных групп, например, с эпихлоргидрином. Полиамидоаминэпихлоргидриновые смолы (ПААЭ) нашли широкое применение в технологии бумаги и картона как средства удержания и для повышения прочности во влажном состоянии. За рубежом и в России они хорошо известны как смолы «Кюмене», а их аналог российского производства выпускается под названием «Водамин». Молекула ПААЭ имеет следующее строение:



3. *Полиакриламиды (ПАА)* – продукты полимеризации акриламида различной модификации. В результате полимеризации акриламида образуются неионогенные ПАА:

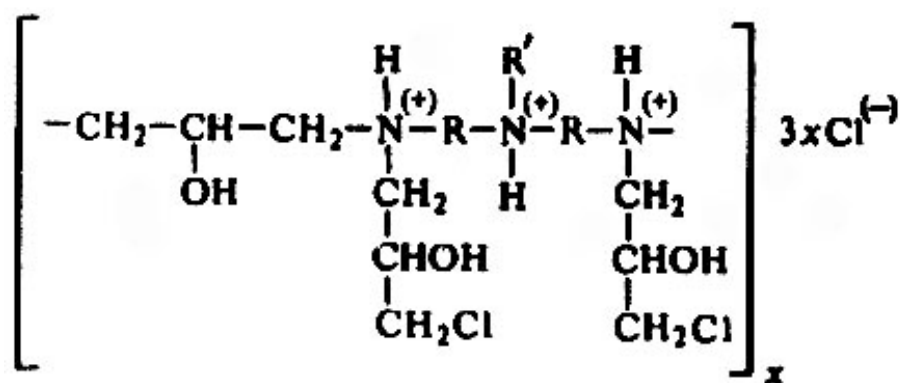


Однако в качестве веществ, повышающих удержание, применяются практически исключительно катионо- или анионоактивные ПАА.

Анионный ПАА наряду с аминогруппами содержит 3–7 % карбоксильных групп; в составе катионного ПАА имеются четвертичные аммониевые группы, например $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$.

4. *Полиамины* – представляют собой продукты реакции многоосновных алифатических аминов и веществ, содержащих несколько реакционноспособных групп, например, эпихлоргидрина. Эти смолы имеют ограниченное применение, так как оказывают отрицательное влияние на действие оптических отбеливателей.

Предконденсат полиаминоэпихлоргидриновой смолы имеет следующее строение:



Основную роль при удержании наполнителей и пигментов играют амино- и амидогруппы, а в некоторой степени также гидроксильные и карбоксильные группы. Действие удерживающих средств определяется как наличием определенных химических групп, так и строением и величиной молекулы. Полиакриламиды отличаются от трех других групп веществ, повышающих удержание тем, что они имеют значительно более высокую молекулярную массу.

Полиэтиленимины, полиамины, полиамидамины имеют молекулярную массу до 300.000, молекулярная масса полиакриламидов составляет 1–5 миллионов, а иногда и более.

Действие катионных агентов удержания сводится к трем механизмам:

А. Нейтрализация заряда. Положительно заряженные ионы могут в большей или меньшей степени нейтрализовать отрицательные заряды волокна и частиц наполнителя и таким образом предотвратить действие сил отталкивания между частицами и вызвать гетерокоагуляцию пигментов с волокном. Такой механизм имеет место прежде всего при использовании сульфата алюминия или его совмещении с алюминатом натрия.

Б. Мозаичное сцепление. Полимерные цепи положительно заряженного агента удержания оседают подобно элементам мозаики на

волокон и частицах наполнителя и перезаряжают лишь отдельные области. Взаимодействие участков с противоположным зарядом приводит к мозаичному сцеплению частиц с образованием микрофлокул (микрофлокуляция).

В. Образование мостиков. Агенты удержания могут непосредственно связывать между собой отрицательно заряженные твердые частицы за счет образования мостиков. Этот случай относится прежде всего к высокомолекулярным катионным ПАА. Агенты, образующие мостичные связи, образуют флокулы больших размеров (макрофлокуляция).

Анионные полимеры проявляют свое оптимальное действие только совместно с сульфатом алюминия: продукты гидролиза сульфата алюминия снижают отрицательный заряд целлюлозы и наполнителя и создают благоприятные условия для взаимодействия их с анионными удерживающими средствами.

1.2.4. Деаэраторы

В качестве деаэраторов обычно используются водные дисперсии сложных эфиров высших жирных кислот (обычно стеариновой и пальмитиновой) и низших одноатомных спиртов, например, этилового:



В процессе образования волокнистой массы, так же как и в процессе технологических операций с ней, волокно способно адсорбировать на своей поверхности микроскопические пузырьки воздуха. В процессе формования целлюлозного композиционного материала эти пузырьки могут препятствовать сближению волокон между собой, образованию связей между ними, а также доступу к ним химикатов различного назначения. Воздух, присутствующий в волокнистой массе, способен ухудшать обезвоживание при формовании целлюлозного композиционного материала и в целом снижать его качество.

Для удаления воздуха с поверхности волокна и из волокнистой массы используются специальные химические добавки, называемые *деаэраторами*. Ведущими зарубежными фирмами, такими, как «BASF», «Kemira» и др., они выпускаются в виде водных дисперсий поверхностно-активных веществ (ПАВ) концентрацией, как правило, около 30 % по сухому веществу. Количество добавляемого в волокнистую массу деаэратора незначительно, обычно 100–200 г на 1 т волокна. Механизм действия деаэраторов заключается в том, что они понижают силы поверхностного натяжения на границе раздела фаз «волокно–вода–воздух», за счет чего пузырьки воздуха вытесняются с поверхности

волокна и эмульгируются в воде. Также деаэраторы способны снижать количество растворенного в воде воздуха и препятствовать пенообразованию.

1.2.5. Коагулянты

Это вещества, при диссоциации в воде дающие многозарядные ионы, способные адсорбироваться на заряженных поверхностях и снижать толщину двойного электрического слоя (ДЭС), в результате чего снижаются силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными поверхностями. Если это происходит в эмульсиях или суспензиях, а волокнистая масса обладает свойствами их обеих, то в результате силы притяжения между дисперсными частицами начинают преобладать между силами электростатического отталкивания, частицы начинают сближаться и слипаться, то есть происходит коагуляция. Она имеет большое значение при производстве целлюлозных композиционных материалов, так как формование этих материалов основано на сближении и контакте поверхностей взвешенных или дисперсных частиц волокнистой массы. Волокно, частицы наполнителя и некоторых гидрофобизирующих материалов, например, канифольных, имеют отрицательный заряд поверхности, и поэтому их сближение и связеобразование между ними затруднено. Снижая величину отрицательного заряда поверхности или даже изменяя его на положительный, эту проблему можно решить, тогда электростатические силы не только перестанут препятствовать сближению поверхностей, но и даже начнут этому способствовать.

В технологии целлюлозных композиционных материалов в качестве коагулянта широкое применение нашел сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, при диссоциации в воде образующий ионы Al^{3+} , которые и вызывают коагуляцию дисперсных систем. Кроме того, эффективность соединений алюминия как агентов, способствующих осаждению на волокне частиц наполнителя и гидрофобизирующего материала, определяется еще и склонностью ионов алюминия к комплексообразованию.

За рубежом, кроме соединений алюминия, в качестве коагулянтов также используются соли трехвалентного железа, например, FeCl_3 .

Полиоксихлорид алюминия также чрезвычайно эффективен как коагулянт, в этом отношении он превосходит сульфат алюминия, но в России до недавнего времени практически не использовался.

По внешнему виду ПОХА золотистая прозрачная жидкость (30% водный раствор с небольшой вязкостью) или желтоватые кристаллы с содержанием 60 % по сухому веществу. Считается, что в водных растворах при $\text{pH} = 1...2$ и концентрации около 40 % по сухому веществу ПОХА – полимерный материал с низкой степенью полимеризации (3–10), где

количество волокон, то они оказываются взаимосвязанными в сплошной пространственной сетке. В отсутствие перемешивания и недостатке волокон в системе образуются отдельные сгустки – флокулы.

Считается, что структурирование целлюлозно-водных суспензий осуществляется межволоконными контактами коагуляционного типа. Такие контакты наиболее характерны для дисперсных систем. И, следовательно, целлюлозно-волоконистые суспензии проявляют одно из важнейших свойств дисперсных систем. Особенность контактов коагуляционного типа заключается в наличии прослойки воды между сопряженными поверхностями волокон. Основная масса межволоконных контактов разделена прослойкой воды толщиной 0,8...1,0 нм, причем вода в прослойках является связанной. Изучение водных прослоек в межволоконных контактах и пристенных слоев воды другими учеными позволило установить высокую степень упорядоченности в прослойках и пристенных слоях. Это говорит об участии молекул воды в структуре межволоконных связей.

Анализируя имеющиеся в литературе данные о природе межволоконных связей в структуре целлюлозных композиционных материалов, можно подчеркнуть, что они не дают исчерпывающего представления о межволоконных связях как во влажных, так и сухих материалах. Остается открытым также вопрос о роли воды в формировании межволоконных связей. Не до конца выяснен механизм и кинетика трансформирования разных типов межволоконных контактов в конечную систему межволоконных сил в структуре бумаги.

Большинство данных свидетельствует о том, что в основе образования бумажных и картонных листов лежит фундаментальное свойство целлюлозных и иных волокон из древесины самопроизвольно образовывать пространственные волокнистые структуры в водных суспензиях. Основным показателем образованной структуры как в суспензии, так и готового к употреблению материала является прочность. Для суспензий – это прочность на сдвиг, а для листовых материалов – на разрыв. Таким образом, определенным уровнем прочности обладают все структуры – от разбавленной водной суспензии волокон, концентрацией 0,1...2,0 %, до воздушносухого целлюлозного композиционного материала 12%-ной влажности. Очевидно, что за «самопроизвольностью» структурообразования кроется определенный механизм, обусловленный движущими силами данного процесса. Поскольку на протяжении всего цикла формирования структуры целлюлозного композиционного материала главными компонентами суспензии являются вода и волокно, то движущие силы структурообразования следует искать во взаимодействии «целлюлоза – вода».

Установлено явление мультифазности воды – разные формы связи воды с целлюлозой, подтверждающее изменение свойств воды под

действием силового поля поверхности целлюлозы. При этом наблюдается уплотнение структуры воды. Плотность структурированной воды у поверхности целлюлозы оказалась равной 1,15. Приведенные данные говорят о сложной организации гидратной оболочки целлюлозных волокон, которая формируется под действием силового поля поверхности. Силовое поле неравномерно. Неравномерность распределения электрических зарядов придает поверхности микромозаичность, которая вызывает различную поляризацию воды у разных участков поверхности целлюлозы.

Наличие на поверхности целлюлозных волокон знакопеременных зарядов различной плотности объясняется несколькими факторами: микрогетерогенность природных целлюлозных волокон – чередование кристаллических и аморфных участков размерами в несколько нанометров; наличие разнотипных функциональных групп и неравномерность распределения в них атомных и атомно-молекулярных электронных плотностей; разрушение комплекса внутримолекулярных водородных связей и создание новых через механизм донорно-акцепторного взаимодействия функциональных групп целлюлозы и воды. Существование знакопеременных зарядов на поверхности волокон, вероятнее всего, объясняет структурную организацию гидратной оболочки.

Таким образом, по общепризнанному мнению ученых, наиболее реалистичной движущей силой процесса формирования прочности межволоконных контактов в гидроцеллюлозной системе являются электростатические силы. Считается, электростатическое взаимодействие значительно более дальнodelствующее, чем межмолекулярные силы, вызывающие Ван-дер-Ваальсовых, водородных и химических связей. Отсюда следует, что стереоструктура листов целлюлозного композиционного материала должна иметь характерную черту этого дальнodelствия, т.е. ориентация электронодонорных участков волокон к электроноакцепторным и по этой причине волокон в целом. Такой механизм дальнodelствия электростатических сил притяжения разноименно заряженных участков (донорно-акцепторных) и отталкивания одноименно заряженных участков (донорно-донорных и акцепторно-акцепторных), очевидно, создает благоприятные условия для равномерного распределения волокон во всем объеме листа. На самом деле целлюлозные композиционные материалы, например, бумага и картон имеют ярко выраженную структурную неоднородность и слоистость. Налицо явная противоречивость теоретических представлений и практических наблюдений.

Из имеющихся данных вытекает, что, признавая наличие гидрофильной гидратации, следует обратить внимание на наличие

гидрофобной гидратации, т. е. взаимодействия воды с гидрофобными участками поверхности волокон.

Предложен механизм процесса формирования структурной и прочностной характеристики целлюлозных композиционных материалов с учетом гидрофобного взаимодействия. Движущей силой такого взаимодействия является энтропийный фактор. Ему отводится роль самостоятельной движущей силы, максимально проявляющейся при образовании первичной структуры материала. Суть энтропийного фактора заключается в самопроизвольном стремлении водноволокнистой суспензии к увеличению энтропии (термодинамически выгодный процесс), сниженной усилением структурирования воды у гидрофобных участков поверхности целлюлозы. Стремление воды к увеличению энтропии, как ответная реакция на ее снижение, следуя второму закону термодинамики, должно проявиться в уменьшении гидрофобной поверхности контакта волокон с водой. А это возможно за счет взаимной стереоориентации и ассоциации гидрофобных участков поверхности целлюлозы окружающими молекулами воды. Побудительной силой энтропийного фактора выступают избыточная энергия водородных связей, дополнительно возникающих в структуре воды вследствие «гидрофильной» и «гидрофобной» гидратации протоноакцепторных и протонодонорных поверхностей целлюлозы.

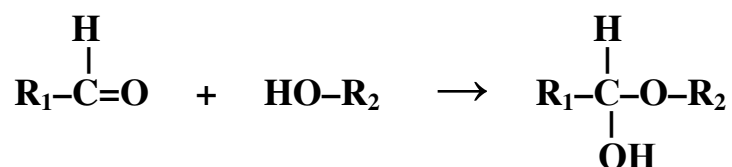
В итоге, учитывая энтропийный фактор, механизм формирования структурных и прочностных характеристик гидрволокнистого слоя можно представить следующим образом: микромозаичность (знакопеременность) электростатического силового поля поверхности целлюлозных волокон придает ей дифильные свойства – определение распределение протонодонорных и протоноакцепторных поверхностей; помещенные в воду целлюлозные волокна гидратируются – у протонодонорных поверхностей осуществляется гидрофобная гидратация, а у протоноакцепторных поверхностей – гидрофильная гидратация; гидрофобная гидратация стремится уменьшить гидрофобную поверхность волокон, выталкивая эти поверхности из зоны взаимодействия (происходит ассоциация волокон гидрофобными поверхностями); ассоциация гидрофобных поверхностей осуществляется также через водяную прослойку – прочность таких контактов существенно меньше, чем гидрофильных; гидрофильная гидратация обуславливается взаимодействием гидрофильных групп с водой, результатом чего являются водородные связи – возникают они также через водяные прослойки, но прочность их несравнимо больше гидрофобных контактов.

1.3.2. Химическая природа связей между целлюлозными волокнами

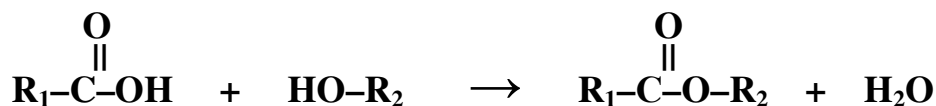
В настоящее время общепринятым является мнение, что структурная прочность целлюлозных композиционных материалов обусловлена

водородными связями, возникающими между целлюлозными волокнами. Если в мокром полотне целлюлозного композиционного материала после завершения процесса его формования связь между волокнами обусловлена в основном силами Ван-дер-Ваальса, то при достижении сухости материала 60 % между волокнами начинают возникать водородные связи, количество которых нарастает по мере увеличения сухости. Считается, что главную роль в образовании водородных связей играют гидроксилы целлюлозы и гемицеллюлоз как основные функциональные группы этих видов полисахаридов. Особая роль здесь принадлежит гемицеллюлозам, играющим роль своеобразного «клея» при образовании связей между волокнами. По некоторым данным, высокооблагороженные сорта целлюлозы, состоящие почти полностью из α -целлюлозы и освобожденные от гемицеллюлоз, практически не обладают бумагообразующими свойствами, то есть связи между волокнами такой целлюлозы не возникают, несмотря на наличие большого количества гидроксильных групп между волокнами. Очевидно, что наряду с гемицеллюлозами большую роль в возникновении межволоконных связей играют также низкомолекулярные фракции целлюлозы – β - и γ -целлюлоза. Для хорошего связеобразования между волокнами при формовании целлюлозного композиционного материала очень важны тщательный размол и гидратация волокон. Наилучшее набухание целлюлозы и ее гидратация возникает в слабощелочной среде с оптимальным значением pH около 8,5. Связеобразование между волокнами значительно улучшают специальные химические добавки, например, крахмал, NaКМЦ и др., имеющие в своем составе функциональные группы, за счет которых они могут образовать дополнительные связи между волокнами – водородные и другого типа.

Механизм связеобразования между целлюлозными волокнами при удалении воды и сушке целлюлозного композиционного материала, несмотря на значительный теоретический и практический опыт исследования этого вопроса, до конца не выяснен. Можно предположить, исходя из химической природы компонентов волокнистой массы, что водородная связь, по своей природе близкая к донорно-акцепторной, – далеко не единственный вид связи, определяющий структурную и механическую прочность целлюлозного композиционного материала. Учитывая наличие в молекулах технической целлюлозы, гемицеллюлоз и остаточного лигнина карбонильных и карбоксильных групп, можно предположить, что при обезвоживании и сушке целлюлозного композиционного материала при температурах выше 100 °С кроме водородных связей могут возникать и ковалентные связи, которые значительно более прочные, например, полуацетальная связь:



или сложная эфирная связь:



где R_1 и R_2 – фрагменты макромолекул целлюлозы, гемицеллюлоз или лигнина.

Энергия ковалентной связи в среднем в 5–6 раз превышает энергию водородной, поэтому вполне обоснованно можно предположить, что ковалентные связи, возникающие между целлюлозными волокнами, имеют достаточно большое значение в образовании целлюлозного композиционного материала с высокой структурной прочностью.

Знание механизма процесса формирования структуры и, как следствие, прочности целлюлозных композиционных материалов позволяет целенаправленно осуществлять управление их качеством в технологическом процессе производства. Этот принцип составляет суть нашего подхода к достижению цели настоящей работы.

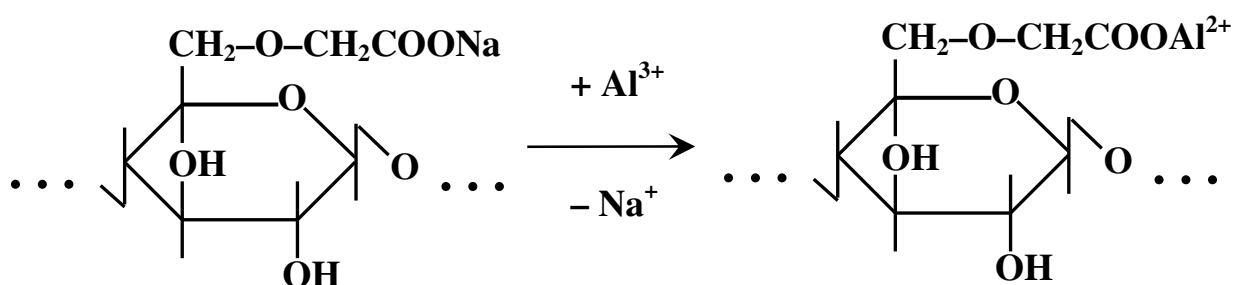
1.4. Сравнение функциональных свойств химических вспомогательных средств и рекомендации по их промышленному использованию

При решении технологической задачи промышленного производства целлюлозных композиционных материалов для каждого отдельного их вида необходимо определить не только набор ХВС, которые могут быть использованы для этой цели, но и разработать схему их использования, которая состоит в определении последовательности подачи ХВС в волокнистую массу, точек их дозировке в технологическом потоке предприятия, а также определении их расходов. При разработке технологии промышленного использования ХВС удобно пользоваться следующей схемой, учитывающей их фундаментальные свойства:

Влияние каждого отдельного ХВС на свойства целлюлозного материала	+	Влияние различных видов ХВС друг на друга	=	Влияние используемой схемы подачи ХВС на свойства целлюлозного материала
---	----------	---	----------	--

Очевидно, что для использования определенного набора из нескольких видов ХВС обязательно следует учитывать их взаимное влияние друг на друга. При совмещении одних видов ХВС с другими в характере их влияния на свойства целлюлозных композиционных материалов может наблюдаться как синергизм, так и антагонизм.

Так, NaКМЦ ввиду его анионного характера наиболее эффективен при его использовании в сочетании с катионными веществами, например, сульфатом алюминия, так как при их взаимодействии в водной среде образуются малорастворимые вещества катионного характера (при избытке $Al_2(SO_4)_3$), способные эффективно осаждаться на отрицательно заряженном целлюлозном волокне:



В некоторых же других случаях одновременное присутствие в волокнистой массе двух и более видов ХВС может вызвать их антагонизм. Такое явление может наблюдаться, например, при одновременном присутствии в волокнистой массе гидрофобизирующих частиц ДАК и соединений алюминия, например, того же сульфата алюминия. При этом гидрофобизирующая эффективность ДАК может резко упасть, очевидно, из-за изменения ζ -потенциала волокна и нарушения процесса адсорбции на нем частиц ДАК, а также, возможно, нарушения протекания химической реакции ДАК с целлюлозой. Влияние же небольших количеств соединений алюминия на гидрофобизирующую эффективность ДАК, наоборот, положительно, очевидно, из-за связывания примесей анионного характера, присутствующих в волокнистой массе и ухудшающих процесс гидрофобизации волокна. Упомянутые примеси могут также отрицательно влиять на свойства катионного крахмала. Некоторые их виды, например, лигносульфонаты, способны существенно снизить эффективность процесса гидрофобизации целлюлозных композиционных материалов продуктами на основе канифоли при использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия.

Некоторые виды ХВС без присутствия в волокнистой массе других их видов вообще не способны проявлять свою эффективность. Например, канифольные материалы не способны проявлять своих гидрофобизирующих свойств ни при каких условиях без присутствия в волокнистой массе соответствующих коагулянтов, в роли которых обычно

выступают соединения алюминия. Гидрофобизирующие составы на основе ДАК наиболее эффективны, когда перед их подачей в волокнистую массу туда добавляется катионный крахмал. Причиной этому могут быть: повышение удержания мелкого волокна, на котором адсорбируется большая часть частиц ДАК; связывание анионных загрязнений катионными группами крахмала без нежелательных изменений ζ -потенциала волокна; повышение адсорбционной способности волокна по отношению к дисперсным частицам ДАК на участках, где ранее адсорбировался катионный крахмал; возможная химическая реакция ДАК с крахмалом, адсорбированном на волокне.

При выборе схемы подачи ХВС в волокнистую массу важно точно установить их дозировку (расход), которая обычно выражается в килограммах ХВС на 1 тонну готового целлюлозного композиционного материала (иногда – на 1 т волокна, чаще всего тогда, когда в композицию материала не водится наполнитель). Понятно, что по экономическим соображениям желательно, чтобы расходы ХВС были наименьшими. В то же время слишком высокие расходы ХВС могут отрицательно сказаться как на качестве готового целлюлозного композиционного материала, так и на эффективности технологического процесса его производства. Например, повышенные расходы гидрофобизирующих веществ, коагулянтов и деаэраторов отрицательно влияют на механические свойства целлюлозных композиционных материалов. Повышенные расходы катионного крахмала при его подаче в волокнистую массу могут вызвать замедление обезвоживания при формировании целлюлозного композиционного материала из волокнистой суспензии и, таким образом, снизить производительность. Слишком большие расходы различного рода добавок катионного характера могут привести к перезарядке целлюлозного волокна, рост его ζ -потенциала и нарушение его адсорбционной способности. Поэтому при выборе схемы подачи ХВС необходимо четко установить оптимальный расход каждого их вида, причем делаться это должно с учетом особенностей используемого сырья (волокна, наполнителя, красителя) и технологического потока предприятия (характер производственной воды, степень замкнутости водооборота и пр.).

Типичная схема подачи ХВС в волокнистую массу, широко применяемая на многих российских предприятиях по производству упаковочного картона, следующая (последовательность подачи ХВС указана сверху вниз):

1. Катионный крахмал – 8 кг/т.
2. Омыленная канифоль – 6 кг/т.
3. Сульфат алюминия – 25 кг/т.
4. Катионный полиакриламид – 0,1 кг/т.

Ведущими зарубежными фирмами, такими, как “Hercules”, “BASF”, “Kemira” и др., для вышеупомянутого вида продукции наиболее часто используется следующая схема подачи ХВС:

1. Катионный крахмал – 8 кг/т.
2. Полиэтиленмин – 3 кг/т.
3. Деаэратор – 0,1 кг/т.
4. ДАК – 2 кг/т.
5. Полиамин – 3 кг/т.
6. Катионный полиакриламид – 0,1 кг/т.

Вторая схема позволяет получить продукцию более высокого качества, но и со значительно более высокой себестоимостью по причине использования дорогостоящих ХВС зарубежного производства. Оптимальным решением в этом случае может быть использование схемы подачи ХВС, имеющих невысокую стоимость и хорошую сочетаемость, то есть при одновременном присутствии в волокнистой массе проявляющие синергизм. А для этого необходимы тщательные научные исследования с последующими производственными испытаниями.

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ КУРСУ

При проведении итогового контроля для оценки результатов изучения дисциплины выносятся следующие вопросы:

1. Понятие «Химические вспомогательные средства (ХВС)».
2. Цели и задачи использования ХВС.
3. Основные потребители и производители ХВС.
4. Классификация ХВС.
5. ХВС для упрочнения целлюлозных композиционных материалов (ЦКМ). Виды, классификация.
6. Крахмалы, их виды и области применения.
7. Нативные крахмалы, области применения.
8. Окисленные крахмалы, области применения.
9. Катионные крахмалы, области применения.
10. Эфиры целлюлозы, области применения.
11. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), область применения.
12. Аминоальдегидные олигомеры и полимеры, области применения.
13. ХВС для повышения удержания. Виды, классификация.
14. Теоретические основы процесса удержания твердого вещества в ЦКМ при мокром способе его формования.
15. Роль процессов коагуляции и флокуляции при удержании.
16. Особенности применения крахмалов и эфиров целлюлозы в качестве удерживающих агентов.
17. Аминоальдегидные олигомеры и полимеры, используемые для удержания.
18. Полиакриламиды, их виды и области применения.
19. Полиэтиленмины, разновидности, области применения.
20. Полиамины, полиамидамины. Разновидности, области применения.
21. Биоцидный флокулянт «Биопаг» – полигексаметиленгуанидин.
22. Виды биоцидов, причины и области применения.

23. Активная кремниевая кислота.
24. Гидрофобизирующие вещества. Виды, классификация.
25. Гидрофобизаторы на основе канифоли. Виды, классификация, область использования.
26. «Клей-паста» (полностью омыленная канифоль). Характеристики, область применения.
27. «Белый клей» (частично омыленная канифоль). Характеристики, область применения.
28. «Высокосмоляной клей» (дисперсная канифоль). Характеристики, область применения.
29. Димеры алкилкетенов (ДАК). Характеристики, область применения.
30. Алкенилсукциновые ангидриды (АСА). Характеристики, область применения.
31. Коагулянты. Виды, классификация, области применения.
32. Сульфат алюминия, алюминат натрия. Область применения.
33. Полиоксихлорид алюминия (ПОХА). Область применения, особенности.
34. Деаэраторы. Механизм действия, область применения.
35. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Виды, классификация, область применения.
36. Общая технологическая схема использования ХВС в производстве бумаги и картона.
37. Принцип сочетаемости ХВС, их синергизм и антагонизм.
38. Влияние ХВС на свойства водно-волокнутой суспензии.
39. ХВС для поверхностной обработки бумаги и картона.
40. Использование ХВС при производстве бумаги и картона из вторичного волокнутого сырья.

Основная литература:

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 5 тт. – СПб.: ВНИИБ, 2006.
2. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 232 с.
3. Иванов Г.А. Испытания бумаги. – М.: МЛТИ, 1988. – 32 с.
4. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С.Ф. Примаков и др. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 240 с.

Дополнительная литература:

5. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Материалы для проклейки бумаги. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 84 с.
6. Кречетова С.П. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 272 с.
7. Трухтенкова Н.Е. Бумага для производства декоративных облицовочных материалов. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 257 с.
8. Журнал «Целлюлоза, бумага, картон».

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.1. Современные тенденции использования химических вспомогательных средств в производстве целлюлозных композиционных материалов	4
1.2. Общие представления о химических вспомогательных средствах и их влиянии на качество целлюлозных композиционных материалов	7
1.2.1. Гидрофобизирующие вещества	7
1.2.1.1. Материалы на основе канифоли.....	8
1.2.1.2. Материалы на основе продуктов переработки нефти.....	14
1.2.1.3. Целлюлозореактивные материалы.....	15
1.2.2. Вещества для упрочнения целлюлозных композиционных материалов	19
1.2.2.1. Крахмал	19
1.2.2.2. Натрий карбоксиметилцеллюлоза.....	21
1.2.3. Вещества для повышения удержания компонентов	22
1.2.4. Деаэраторы.....	25
1.2.5. Коагулянты.....	26
1.3. Возможные механизмы связеобразования между целлюлозными волокнами и влияние ХВС	27
1.3.1. Влияние различных факторов на природу межволоконных контактов и образование связей между целлюлозными волокнами.....	27
1.3.2. Химическая природа связей между целлюлозными волокнами	30
1.4. Сравнение функциональных свойств химических вспомогательных средств и рекомендации по их промышленному использованию.....	32
Примерный перечень вопросов курсу.....	36
Основная литература	36
Дополнительная литература.....	36
Оглавление	37