

УДК 676.27:678.5

А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Л.Р. Мусина

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Перепелкина Аэлита Александровна окончила в 2013 г. Казанский национальный исследовательский технологический университет, аспирант кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ. Имеет 13 работ в области получения и исследования свойств тароупаковочных материалов на основе целлюлозно-бумажных материалов и полимерных композиций.
E-mail: aelita.p@mail.ru

Галиханов Мансур Флоридович родился в 1972 г., окончил в 1995 г. Казанский государственный технологический университет, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета. Имеет около 370 научных и более 10 методических работ в области получения, исследования структуры и свойств электретов на основе полимерных композиций, технологии тароупаковочных активных материалов.
E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Мусина Ляйсан Рафаиловна окончила в 2009 г. Казанский государственный технологический университет, ассистент кафедры химической технологии древесины Казанского национального исследовательского технологического университета. Имеет более 15 опубликованных работ в области получения и исследования свойств тароупаковочных материалов на основе целлюлозно-бумажных и полимерных композиций.
E-mail: L.musina@yandex.ru

МОДИФИКАЦИЯ БУМАГИ В ЦЕЛЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Работа посвящена вопросу повышения качества бумажных материалов с помощью физических воздействий. Целью исследования явилось изучение влияния ламинирования полимерными пленками и обработки в электрическом поле на эксплуатационные свойства бумаги. В качестве объектов исследования использовали упаковочную бумагу марок М-70 и М-78 и пленочный полиэтилен высокого давления. Показателями качества бумаги служили сопротивление раздиранию, разрушающее усилие при растяжении, сопротивление продавливанию, поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании и впитываемость при полном погружении.

Показано, что поверхностная обработка полиэтиленовой пленкой ведет к улучшению прочностных и барьерных свойств бумаги. Это связано с затеканием расплава полимера в пространство между волокнами на поверхности материала, что уменьшает степень свободы фибрилл и волокон, повышает жесткость бумаги и препятствует проникновению воды в волокнистую структуру бумаги с одной стороны.

Воздействие униполярного коронного разряда на ламинированную бумагу способствует усилению сил электростатических связей между волокнами и другими структурными элементами в бумаге, образованию ориентированного состояния у сегментов макромолекул волокон и проклеивающих веществ и приводит к упрочнению целлюлозно-бумажного материала. Под воздействием коронного разряда поверхност-

© Перепелкина А.А., Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р., 2013

ная впитываемость и впитываемость при полном погружении бумаги снижаются на 10 ... 15 %, что объясняется следующим образом. Перемещение молекул жидкости по поверхности твердого тела затруднено электростатическим взаимодействием в поле электрета, что ведет к увеличению работы, которую необходимо совершить капле воды против поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз вследствие скачка электрического потенциала на этой границе.

Сделан вывод о том, что внедрение стадий ламинирования и обработки коронным разрядом в промышленные процессы модификации целлюлозно-бумажных материалов может стать перспективным направлением для расширения областей применения бумаги.

Ключевые слова: целлюлозно-бумажный материал, бумага, полимерное покрытие, полиэтилен, униполярный коронный разряд.

Целлюлозно-бумажные материалы, благодаря легкости, универсальности, удобству при транспортировке и переработке, дешевизне, на сегодняшний день остаются одними из самых востребованных упаковочных материалов [12]. Бумага, с одной стороны, обладает оптимальными для применения функциональными характеристиками, с другой, имеет существенный недостаток – низкие показатели механической прочности. Это значительно снижает сферу ее применения в тех случаях, когда требуется сохранение прочности упаковки при большой массе затариваемого продукта [2, 11]. Научные и производственные изыскания в данном направлении заключаются в разработке и применении прогрессивных методов изготовления, обработки и модификации целлюлозно-бумажных материалов в целях улучшения их характеристик [1, 4, 6, 9].

Повышения качества бумажных материалов можно добиться термической обработкой, воздействием электрических полей, радиационных и микроволновых излучений, поверхностной обработкой (ламинированием) полимерными пленками и др. [4, 5, 11].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния ламинирования и обработки в электрическом поле на эксплуатационные свойства бумаги.

В качестве объектов исследования была выбрана упаковочная бумага марок М-70 и М-78 (ГОСТ 2228–81) плотностью соответственно 70 и 78 г/м² и пленочный полиэтилен высокого давления (ПЭВД) толщиной 10 мкм.

Показатели качества бумаги: сопротивление раздиранию $F_{\text{разд}}$ (ГОСТ 13525.3–97); разрушающее усилие при растяжении σ_p (ГОСТ 30436–96); сопротивление продавливанию P_0 (ГОСТ 13525.8–86); поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605–97); впитываемость при полном погружении (ГОСТ 12604–71).

Нанесение покрытия осуществляли в термошкафу при температуре 145 °С в течении 3 мин. Качество покрытия оценивали визуально.

Воздействие электрическим полем проводили непосредственно после процесса ламинирования в униполярном (отрицательном) коронном разряде

Механические свойства и впитываемость исходной бумаги (числитель) и бумаги с поверхностной обработкой полиэтиленовой пленкой (знаменатель)

Марка бумаги	Сопrotивление раздиранию, Н	Разрушающее усилие при растяжении, МПа	Сопrotивление продавливанию, кПа	Поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Впитываемость при полном погружении, г
М-70	0,78/0,86	6,9/24,0	262/290	12,90/3,01	1,38/0,62
М-78	0,85/0,95	6,8/23,9	267/301	13,12/11,74	1,39/0,57

при напряжении поляризации 35 кВ в течение 60 с. Измерение электрического потенциала поверхности V , бумаги осуществляли компенсационным методом (экранирование приемного электрода) на приборе ИПЭП -1.

Исследования показали, что ламинирование бумаги полиэтиленовой пленкой существенным образом влияет на ее механические свойства (см. таблицу).

Некоторые из приведенных показателей не относятся к основным показателям свойств целлюлозно-бумажных материалов, но имеют важное значение для упаковочно-оберточных видов бумаги. Видно, что поверхностная обработка бумаги полиэтиленом повышает сопротивления раздиранию и продавливанию более чем на 10 %, разрушающее усилие при растяжении – в 2,5 раза. Наблюдаемое выглядит вполне логично: любой материал, в составе которого имеется дополнительный слой, по показателям физико-механических свойств превосходит свой аналог без этого слоя. Механизм усиления бумаги (т. е. увеличение $F_{\text{разд}}$, σ_p и P_0) представляется следующим образом: расплав полимера проникает в межволоконные области целлюлозно-бумажного материала, уменьшая степень свободы фибрилл и волокон, что ведет к повышению жесткости бумаги как в поверхностном слое, так и в материале в целом.

Расплав полимера, затекающий в пространство между волокнами, будет защищать бумажный материал от проникновения в него влаги с одной из сторон, т. е. препятствовать проникновению воды в волокнистую структуру бумаги. Это должно снизить поверхностную впитываемость бумаги при одностороннем смачивании и, вполне возможно, при полном погружении. Проведенные исследования подтвердили данную гипотезу (см. таблицу).

Более чем 2-кратное снижение впитываемости бумаги при полном погружении и ламинировании полиэтиленовой пленкой свидетельствует об увеличении гидрофобных свойств целлюлозно-бумажного материала, снижении его гигроскопичности.

Таким образом, применение полимерного покрытия для поверхностной обработки бумаги оказывает положительное влияние на ее механические и барьерные свойства.

Как было показано выше, одним из способов повышения качества бумажных материалов является их обработка электрическим полем [5, 11];

применение поля коронного разряда может привести к повышению прочностных свойств бумаги на 7 ... 8 % [5]. Наличие полиэтиленового слоя на образцах с поверхностной обработкой может усилить данное воздействие. Известно, что униполярный коронный разряд эффективен для создания у полиэтилена электретного* состояния [3, 14]. Есть данные, что перевод полимеров в электретное состояние может привести к увеличению их прочностных свойств в 2 – 2,5 раза [8]. Изучению влияния униполярного коронного разряда на показатели физико-механических свойств исходной и ламинированной бумаги посвящена вторая часть работы.

Установлено, что обработка исходной бумаги в отрицательном коронном разряде либо не приводит к образованию электрета, либо потенциал ее поверхности мал для обнаружения применяемым прибором. В то же время, начальное (сразу после воздействия коронного разряда) значение электрического потенциала V_3 бумаги с поверхностной обработкой полиэтиленовой пленкой составляло 120 В, затем оно снижалось и после 8 сут хранения стабилизировалось: $V_3 = 50$ В.

Образование электретного состояния у ламинированной бумаги М-70 приводит к росту сопротивлений продавливанию до 311 кПа, раздиранию – до 1,04 Н. Для электретной ламинированной бумаги марки М-78 эти прочностные характеристики составили соответственно 315 кПа и 1,00 Н.

Данный факт можно объяснить не только увеличением прочности полиэтилена, но и влиянием обработки униполярным коронным разрядом на саму бумагу. Это может быть связано с ориентацией элементов структуры целлюлозно-бумажного материала (сегментов макромолекул целлюлозы, проклеивающих веществ) под воздействием электрического поля. Вполне вероятно, возникают связи между свободными поверхностными гидроксильными группами целлюлозных волокон при их взаимном сближении, что приводит к упрочнению всей структуры материала. Известно, что свойством растительного волокна, самопроизвольно проявляющим себя, является образование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности свободных сегментов волокон, в коагуляционных контактах [10, 13]. Величина и знак электрокинетического потенциала – количественной характеристики ДЭС – могут изменяться под действием многих факторов: рН, вида и концентрации химических веществ (особенно ионогенных) в бумажной массе, вида волокнистого полуфабриката (целлюлоза, древесная масса, вторичное волокно) и степени его гидратации, воздействия электрического поля и др. факторов [7]. Скорее всего, под действием коронного разряда происходит искусственное возрастание потенциала двойного электрического слоя, что благоприятно сказывается на прочностных характеристиках бумаги.

* Электрет – электрический аналог магнита – диэлектрик, длительно сохраняющий электрические заряды одного или разного знаков.

Барьерные свойства ламинированной полиэтиленом бумаги М-70 также изменяются под действием коронного разряда – поверхностная впитываемость и впитываемость при полном погружении соответственно снижаются до 2,44 г/м² и 0,47 г. Для образцов на основе бумаги марки М-78 эти показатели соответственно составляют 9,6 г/м² и 0,54 г. Наблюдаемую разницу в свойствах образцов с электретным состоянием и без него можно объяснить, рассматривая механизм смачивания полимерных пленок жидкостями. Перемещение молекул жидкости по поверхности твердого тела затруднено электростатическим взаимодействием в поле электрета, что ведет к увеличению работы, которую необходимо совершить капле воды против поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз вследствие скачка электрического потенциала на этой границе.

Таким образом, поверхностная обработка полиэтиленовой пленкой ведет к улучшению прочностных и барьерных свойств бумаги. Это связано с затеканием расплава полимера в пространство между волокнами на поверхности материала, что уменьшает степень свободы фибрилл и волокон, повышает жесткость бумаги и препятствует проникновению воды в волокнистую структуру бумаги с одной из сторон. Воздействие униполярного коронного разряда на ламинированную бумагу способствует возникновению или усилению сил электростатических связей между волокнами и другими структурными элементами в бумаге, образованию ориентированного состояния у сегментов макромолекул волокон и проклеивающих веществ и приводит к упрочнению целлюлозно-бумажного материала. Внедрение стадий ламинирования и обработки коронным разрядом в промышленные процессы получения или модификации целлюлозно-бумажных материалов может стать перспективным направлением для расширения областей применения бумаги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евсеев М.М., Кожевников С.Ю.* Исследование влияния минеральных пигментов на качество бумаги // *Химия растительного сырья*. 2012. № 4. С. 205–208.
2. *Кейси Д.П., Стейли А.Е.* Свойства бумаги и ее переработка / Под ред. А.И. Бродоцкой. М.: Гослесбумиздат, 1960. 586 с.
3. *Луццейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
4. *Мусина Л.Р., Галиханов М.Ф.* Условия достижения высоких показателей механической прочности целлюлозно-бумажных материалов // *Вестник Казанского технол. ун-та*. 2011. № 5. С. 44–46.
5. *Перепелкина А.А., Мусина Л.Р., Галиханов М.Ф.* Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала // *Вестник Казанского технол. ун-та*. 2013. Т. 16, № 7. С. 113–114.
6. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А.А. Остапенко [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2012. № 1. С. 187–190.
7. Роль ξ -потенциала в межволоконном взаимодействии / И.Н. Ковернинский, Д.А. Дулькин, В.К. Дубовый, С.Ю. Кожевников // *Физикохимия растительных полимеров: материалы IV Междунар. конф.* Архангельск, 2011. С. 133–134.

8. Свойства полимерных электретных материалов, сформированных в контакте с разнородными металлами / И.М. Вертячих, Ю.И. Воронежцев, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 30–32.

9. Смолин А.С. О развитии технологии бумаги и картона // Лесн. журн. 2013. № 2. С. 163–171. (Изв. высш. учеб. заведений).

10. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 177–184.

11. Фляте Д.М. Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.

12. Чемезов А.С. О производстве и использовании тары и упаковки из картона и бумаги // Аграрный вестник Урала. 2006. № 1. С. 18–19.

13. Юрьев В.И. О поверхностном (термодинамическом) потенциале целлюлозных волокон: межвуз. сб. науч. тр. 1980. № 6. С. 50–53.

14. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 с.

Поступила 15.07.13

A.A. Perepelkina, M.F. Galikhanov, L.R. Musina

Kazan National Research Technological University

Modification of Paper to Improve its Performance Properties

The paper dwells on the improvement of the quality of paper materials by physical actions. The research aimed to investigate the effect of lamination with plastic films and in the electric field treatment on the performance properties of paper. Our objects of research were M -70 and M -78 wrapping paper and high-density polyethylene films. Indicators of paper quality were: tear resistance, tensile breaking strength, bursting strength, surface absorbency at one-sided moistening, and full-immersion absorbency.

Polyethylene film surface treatment tends to improve the strength and barrier properties of paper. This is due to the polymer melt flowing into the space between the fibers on the surface of the material, which reduces the degree of freedom of fibrils and fibers, increases paper stiffness and prevents water from entering into the fibrous structure of the paper from one of the sides.

The effect of a unipolar corona discharge on laminated paper enhances the electrostatic bonding forces between the fibers and other structural elements in the paper, as well as to formation of oriented condition of macromolecule segments in fibers and sizing agents. In addition, exposure to this kind of discharge makes pulp and paper material stronger. Under the influence of corona discharge, surface absorbency and full-immersion absorbency of paper is reduced by 10–15 %, which can be explained as follows: movement of liquid molecules on the surface of a solid body is hindered by the electrostatic interaction in the electret field, thus increasing the work that a drop of water must do against the surface tension at the solid-liquid boundary as a result of electric potential jump at this boundary. A conclusion is made that lamination and corona discharge treatment of pulp and paper materials can make a great contribution to expansion of their areas of use.

Keywords: Pulp and paper material, paper, polymer coating, polyethylene, unipolar corona discharge.