

**Московский политехнический университет
Высшая школа печати и медиаиндустрии
Кафедра «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии»**

**Дисциплина:
Материалы технологий
полиграфического производства**

Лекция 2

Тема: Бумага. Изучение древесной массы. Производство бумаги.

Лектор: Кульков Максим Геннадьевич

Волокнистые полуфабрикаты из древесины



Выпускается более двадцати видов волокон древесной массы.

Стрелками показано направление улучшения бумагообразующих свойств.

Волокна древесной массы

Волокна древесной массы – плохо переплетаются, жесткие, *лигнин и сопутствующие вещества не удалены.*

В волокнах *древесной массы* очень много крупных (костра) и мелких частиц (пыли), которые не способны образовывать межмолекулярные водородные связи.

Волокна древесной массы входят в состав:

- газетной бумаги;
- мелованной бумаги;
- картона упаковочного;
- гофрокартона;
- книжно-журнальной и оформительской бумаги;
- форзадной и обложечной бумаги;
- бумаги хозяйственного назначения.

Бумажные материалы из волокон древесной массы

Достоинства:

- высокая светонепроницаемость;
- более однородная и равномерная структура листа;
- не используются химические реагенты;
- дешевые;
- почти полное использование древесины (98%).

Недостатки:

- сравнительно низкая прочность;
- невысокая гладкость поверхности;
- высокая впитывающая способность,
- быстро желтеют (нестабильная белизна);
- малый срок пользования.

Показатели качества бумажных материалов из волокон древесной массы

Показатели	Белая	Термо- механическая	Химико- термомеханическая
Разрывная длина, м	2800	3800	5500-7500
Сопротивление раздиранию, мН м²/г	3,43	7,35	7,85-9,81
Белизна, %	64	60	55-69
Содержание костры, %	7-15	1,2	0,1

Волокна древесной целлюлозы

получают химическим способом

Древесину перерабатывают в щепу, сортируют по размеру и только затем подвергают химическому воздействию реагентов.

Варка – выделение волокон целлюлозы из древесины в **неповрежденном виде** при повышенной температуре и давлении.

При варке волокна **разрыхляются и разделяются** на фибриллы, **а лигнин** переводится **в растворимые водой** соединения и вымывается.

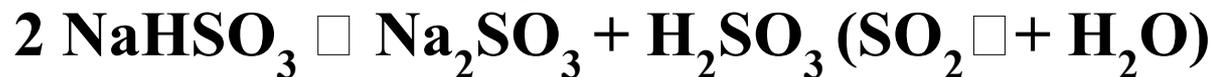
Выделение основано на взаимодействии реакционно активных групп лигнина с реагентами в кислой или щелочной среде и образовании водорастворимых соединений.

Волокна сульфитной целлюлозы

Химический процесс проходит **в кислой среде** при $\text{pH} \approx 4,5$.

Используют раствор бисульфита натрия NaHSO_3 и сернистой кислоты H_2SO_3 .

В водной среде NaHSO_3 разлагается:



Лигнин взаимодействует с SO_2 , образуя **агрессивные лигниносulфоновые кислоты**, которые приводят к частичному укорачиванию волокна. Кислоты нейтрализуются солью Na_2SO_3 , образуя соли Na-лигниносulфоновых кислот, которые теряют химическую связь с волокнами и вымываются.

По содержанию остаточного лигнина волокна сортируют:

а) **на мягкие (1,5%)**; б) **средние (4%)**; в) **жесткие (6%)**

Неотбеленная сульфитная целлюлоза имеет **свинцово-серый цвет**.

Волокна сульфитной целлюлозы

Достоинства

- **волокна легко отбеливаются;**
- **высокая прочность;**
- **выход полезного полуфабриката составляет 45-55%.**

Недостатки

- **остаточное содержание лигнина от 1,5% до 4% (6%);**
- **частичная деструкция волокон;**
- **перерабатывается древесина с низким содержанием смол (лиственные породы);**
- **высокое содержание смолы в готовом полуфабрикате до 1,5%, образуются липкие отложения;**
- **необратимое загрязнение сточных вод;**
- **кислая среда в дальнейшем ускоряет процессы старения.**

Волокна сульфатной целлюлозы

Древесная щепа варится в щелочном растворе ($\text{pH} > 7$).

Основные компоненты щелочного раствора:

- щелочь - **NaOH**;
- сульфид натрия - **Na₂S**;

Дополнительные компоненты: **Na₂CO₃**; **Na₂SO₄**.



Лигнин образует с сульфогидратом натрия **тиолигнин**, который хорошо отделяется от волокон целлюлозы и удаляется при промывке.

Смолы при варке дают коричневое окрашивание волокон.

Процесс отбелики более сложный и трудоемкий.

Волокна сульфатной целлюлозы (рН >7)

Достоинства:

- полностью удален лигнин;
- перерабатываются любые породы деревьев и **недревесное сырье**;
- высокая механическая прочность волокон;
- содержание смолистых веществ **не превышает 0,2%**;
- рН бумаги нейтральная или щелочная;
- **сточные воды регенерируются**

Недостатки:

- сложная, многостадийная, дорогостоящая отбелка;
- энергоемкое производство;
- выход полуфабриката составляет **40-45%**

Макулатурная масса

Макулатура в производстве бумаги бывает разной. Самой доступной и простой в применении макулатурой являются отходы бумажных фабрик (бракованная бумага, бумажные отходы и обрезки и т.д.).

Запечатанная бумага является более сложным в переработке типом макулатуры, так как требует сложного цикла удаления краски, отбеливания и химической обработки.

Получение вторичных волокон

- 1) **ропуск макулатуры на волокна;**
- 2) **механическая и химическая очистка распущенных волокон;**
- 3) **сортировка и повторная очистка волокон;**
- 4) **окончательный размол;**
- 5) **облагораживание (тонкая очистка)**

По такой схеме получают вторичные волокна высокого качества.

Получение вторичных волокон

Роспуск – гидроразбивательная емкость с мешалкой и подачей оборотной воды. Макулатура размокает и распадается на волокна.

Механическая очистка – на магнитных очистителях от металлических включений; в центробежных и вихревых циклонах от тяжелых примесей, песка, грязи, сгустков.

Химическая очистка – в щелочной среде NaOH с Na_2SiO_3 и температуре $40\text{-}60^\circ\text{C}$ при диспергировании удаляется **краска, сажа, жиры, воски и другие загрязнения**. Отделяемые загрязнения поддерживаются ПАВ в пене (флотация).

Сортировка – отделение от основной массы не распавшихся сгустков.

Размол - для ликвидации пучков, не распавшихся на волокна.

Облагораживание производится для отбелики волокон, низкая белизна волокон обусловлена наличием печатной краски и естественных процессов старения. Используют H_2O_2 и **озонирование**.

Свойства вторичных волокон

- По свойствам вторичные волокна близки к волокнам древесной массы.
- Введение в композицию бумаги вторичных волокон приводит к
 - повышению пухлости
 - снижению прочности.

Основные причины ограничения использования вторичных волокон

- Невысокое качество разволокнения макулатурной массы.
- Недостаточная очистка от загрязнений (отбеливание, обесцвечивание).

Использование вторичных волокон

Вторичные волокна применяется при производстве:

- газет;
- переплетного, упаковочного и гофрокартона;
- упаковочных контейнеров.

- Себестоимость 1т вторичных волокон ниже себестоимости 1т небеленой целлюлозы на 37%, а 1т древесной массы на 13,7%.

Применение 1т макулатуры экономит:

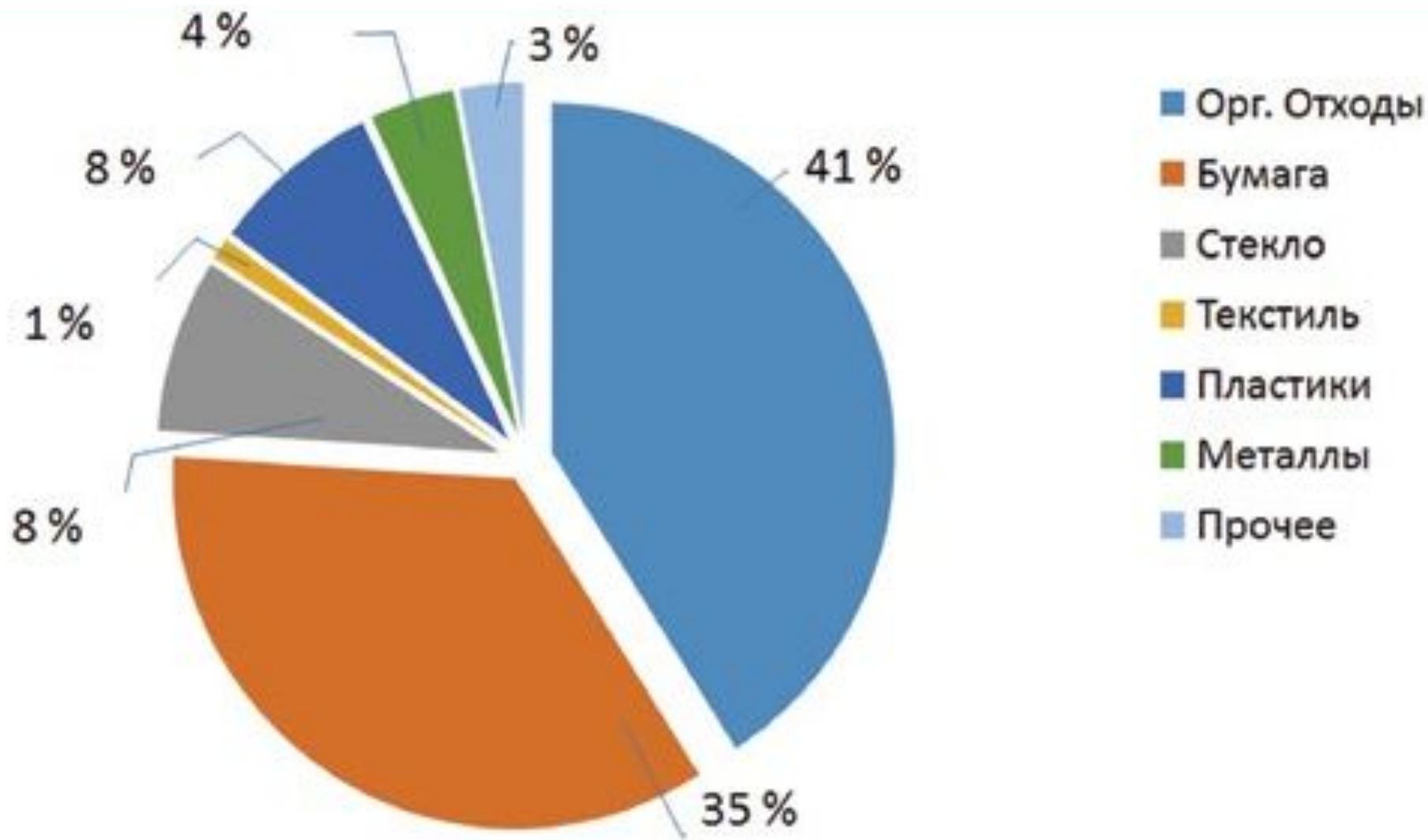
- 3-4 м³ древесины
- 3-4 м³ воды,
- 100-300 кВт·ч электроэнергии
- 10-15 ГДж тепловой энергии.

- Сегодня в России вторичные волокна недостаточно используются в производстве бумажной продукции.
- Законодательство ряда стран Европы, Северной Америки и Японии предусматривают **налоговые льготы** производителям бумаги, использующим в производстве бумаги вторичные волокна.
- В Европе, Северной Америке, Юго-Восточной Азии **производят газетную бумагу из 100% вторичных волокон.**

Раздельный сбор бытовых отходов



Морфологический состав твердых бытовых отходов



Мировой уровень потребления вторичных волокон

Год	Вторичные волокна, %
1990	35,6
1995	41,4
2007	45,2
2012	47,0
2017	60,0

Вторичные волокна используется в производстве газетной бумаги (до 14% от всей перерабатываемой макулатуры), в производстве картона (48%) и ряда других бумаг.

ПРОИЗВОДСТВО БУМАГИ



Производство бумаги

Общая технологическая схема производства бумаги:

Подготовка бумажной массы



Отлив бумаги



Отделка бумаги

Подготовка бумажной массы

- **Отбеливание волокон**
- **Окончательный размол**
- **Составление композиции по волокну**
- **Введение наполнителей**
- **Введение проклеивающих веществ**
- **Введение подцветки**
- **Разбавление бумажной массы**

Отбелка волокон

Цель отбеливания

- Эстетически приятнее белые бумажные материалы
- Для контрастности текста и изображения
- Для обеззараживания, санитарно-гигиенические нормы
- Равномернее окрашиваются волокна красителями

Суть процесса отбелки <

**обесцвечивание красящих
веществ и лигнина**

(волокна древесной массы)

**частичное удаление остатков
лигнина, обесцвечивание
красителей и воска**

(волокна целлюлозы)

Со временем под действием света и тепла волокна древесной массы **желтеют**.

Отбелка проводится в один или несколько этапов.

Многостадийная отбелка более эффективна.

Для отбелки используют **сильные окислители**:

- производные хлора,
- перекись водорода,
- кислород,
- озон.

- Легко в три стадии отбеливается **сульфитная** целлюлоза.
- **Сложная** многостадийная в пять и более стадий отбелка волокон **сульфатной** целлюлозы.
- Наибольшей белизны добиваются при отбелке волокон древесной **сульфатной** целлюлозы.

Отбелкой увеличивают белизну волокон

до 60-70%

Бумага из *конопляных* и *рисовых* волокон белее бумаги из волокон древесной целлюлозы, поэтому не требует отбеливания волокон.

Отбелка изменяет следующие свойства бумаги:

- **белизну** (увеличивает и стабилизирует)
- **светостойкость** (увеличивает)
- **прочность** (частично уменьшает)
- В конце XX века в связи с ужесточением требований к экологии производства и готовой продукции и ограничением на содержание в целлюлозе канцерогенных соединений хлора получили распространения **бесхлорные технологии отбелики целлюлозы**.
- В Европе выпускаются более дорогие марки беленой целлюлозы **свободные от всякого хлора**.

Размол волокнистых полуфабрикатов

Дополнительный размол – обязательная стадия, определяющая многие свойства печатных бумаг.

Размол решает следующие задачи

- **Измельчение комков и сгустков волокон**
- **Фибриллирование волокон** (расщепление в продольном направлении)
- **Гидратирование волокон** (образование водородных связей)

Размол проводится всегда в водной среде.

Волокна становятся мягкими, гибкими, эластичными.

Композиция по волокнистому составу

Вид волокна	№ 1	№ 2	№ 3	газетная	специал. назначен
Волокна хлопковой целлюлозы					30-100
Волокна древесной целлюлозы	100	80-50	35	25	70-00
Волокна древесной массы		20-50	65	не менее 75	

Синтетические волокна гидрофобны, эластичны, прочны, но не образуют межмолекулярных химических связей, нужен клей для скрепления волокон. Частично их добавляют для экономии растительных волокон и изменения свойств бумаги.

Введение наполнителей

Наполнители – высокодисперсные нерастворимые минеральные вещества

Какую цель выполняют наполнители в бумаге?

повышают белизну

повышают гладкость и мягкость

повышают светонепроницаемость

придают микропористую структуру

стабилизируют линейные размеры

равномерное восприятие краски

снижают пробивание краски на оборот листа

экономят природное сырье

понижают прочность и степень проклейки бумаги

увеличивают пылимость

- **Каждые 10% наполнителя снижают прочность бумаги в 1,5-2 раза.**
- **Для повышения удержания наполнителей в бумажную массу перед отливом вводят вещества, вызывающие хлопьеобразование (связывают частички наполнителя между собой в агломераты (флоккулы)):**
 - **животный клей,**
 - **активированный силикат,**
 - **полиэтиленимин (ПЭИ),**
 - **полиакриламид (ПАА).**
- **Кроме того эти полимеры повышают удержание мелких волокон до 70-85 %, улучшают структуру листа бумаги.**
- **Бумажные материалы, изготовленные из волокон жирного помола, удерживают больше наполнителей, чем бумага из тощего помола.**

Наполнение бумажных материалов

О содержании наполнителя в бумаге судят по показателю **зольность**

$$Z = m_{\text{зо́лы}} / m_{\text{бум.}} \cdot 100\%$$

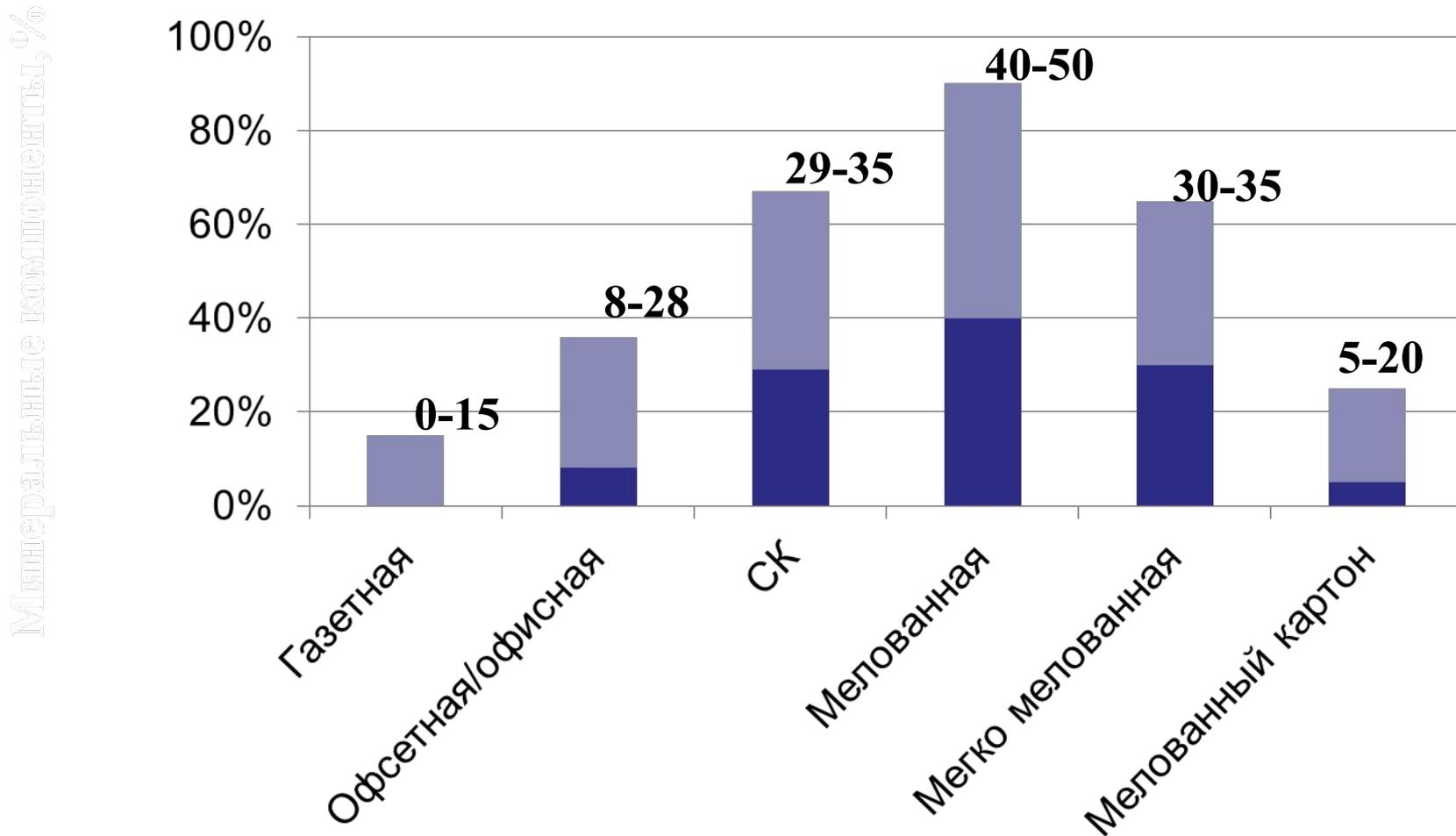
Классификация по содержанию наполнителя

Без наполнителя (естественная зольность)	– менее 5%
Малозольная	– 6-8%
Среднезольная	– 8-15%
Высокозольная	– 16-23%
Повышенная зольность	– более 23%

Свойства наполнителей

Наполнители	Белизна %	Плотность г/см ³	Коэфф. преломле ния	Средний размер частиц, мкм
Каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	70-84	2,60	1,56	0,5-1,0
Мел (CaCO_3)	85-95	2,71	1,56	1,0-5,0
Диоксид титан (TiO_2)	97-99	4,10	2,6	0,30-0,35
Бланфикс (BaSO_4)	95-98	4,5	1,64	0,5-2,0
Микротальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	70-92	2,6-2,8	1,57	1,0-10,0

Содержание наполнителей в бумаге и картоне



Введение проклеивающих веществ

- По природе растительные волокна *гидрофильны*.
- Попадание воды на бумагу вызывает:

- снижение механической прочности;
- изменение линейных размеров бумаги;
- нарушение стабильности печатного процесса

Проклейка – физико-химическая обработка волокон

- 1) снижает гидрофильность (**гидрофобизирующая**),
- 2) улучшает связь между волокнами (**связывающая**).

Введение проклеивающих веществ

Цель проклейки

Повышение водостойкости

Повышение прочности

Отрицательная сторона проклейки:

- повышается жесткость, хрупкость и звонкость;
- усиливается желтоватый оттенок;
- **снижается прочность при гидрофобизирующей проклейке.**

Содержание проклеивающих веществ в бумаге не превышает
2 - 3% (4%)

Классификация проклейки

- **По механизму действия:**

- гидрофобизирующая
- связывающая

- **По способу введения:**

- в массу
- поверхностно

- **По кислотности:**

- кислотная
- нейтральная
- псевдо нейтральная
- щелочная

Типы проклейки

Гидрофобизирующая

- димеры алкил кетенов жирных кислот;
- модифицированная канифоль
- парафин
- воск
- синтетические клеи

Связывающая

- модифицированный крахмал
- казеин
- поливиниловый спирт
- Na-соль-КМЦ
- латекс

Комбинированная

Карбамидные смолы (меламино- и мочевиноформальдегидные смолы)

Типы проклейки

- **Гидрофобизирующая** проклейка придает водоотталкивающее свойство и улучшает стойкость к маслам. Проклейка в массе делает бумагу влагостойкой, затрудняя проникновение в нее воды, но не препятствует впитыванию масла.
- **Поверхностная** проклейка необходима для бумаг офсетной, глубокой и цифровой печати. При этой проклейке вводятся гидрофильные коллоиды дополнительно склеивающие волокна между собой, повышая прочность поверхности бумаги.
- **Комбинированная** проклейка снижает гидрофильность и дополнительно скрепляет волокна. Такая проклейка придает бумаге **водопрочность**, т.е. способность сохранять механическую прочность в увлажненном состоянии.

Способы введения проклеивающих веществ

Проклейка в массе

- повышает водостойкость
- повышает водопрочность
- усиливает желтый оттенок
- снижает прочность при введении гидрофобизирующих веществ

Поверхностная проклейка

- повышает прочность
- повышает стойкость к выщипыванию
- снижает пылимость
- снижает ворсистость
- удерживает наполнитель
- снижает волнистость и скручивание
- повышает жесткость
- улучшает адгезию к краскам
- снижается электризуемость

Степень проклейки

- Высокая степень поверхностной проклейки пагубна для *фальцовки*.
- Оценивают количество введенных проклеивающих веществ по показателю *степени проклейки*.
- **Степень проклейки** характеризуется максимальной шириной штриха, проведенного водными чернилами, который не расплывается и не переходит на обратную сторону листа.

менее 0,25 мм – непроклеенная

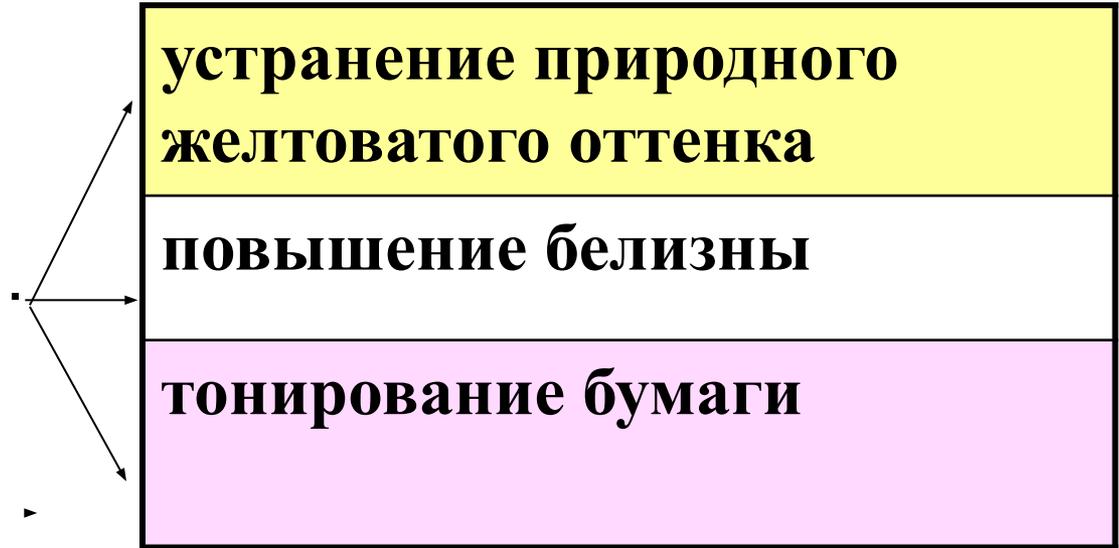
0,25-0,5 (0,75)мм – малая степень проклейки

0,75-1,0 (1,25)мм – средняя степень проклейки

1,25-1,8 (2,00)мм – высокая степень проклейки

Подцветка бумажной массы

Назначение подцветки



Для тонирования и устранения желтого оттенка вводят красящие вещества в количестве от 1 до 1,5% от бумажной массы.

Способы введения красящих веществ:

- в бумажную массу (до отлива бумаги);
- поверхностно (одно- или двустороннее)

Подцветка

Белизна – способность материала отражать свет равномерно и рассеянно по всей зоне видимого спектра.

Белизна бумажных материалов зависит от:

- качества исходных волокон
- степени отбеливания
- вида и количества наполнителя
- красителей
- оптических отбеливателей

Белизна влияет на восприятие текста и удобочитаемость печатной продукции.

Воспроизведение цветного оригинала без искажения возможно только на достаточно белых бумажных материалах.

Устраняют желтизну бумаги красителями:

- синие;
- фиолетовые;
- сине-фиолетовые

Синие и фиолетовые красители поглощают желтое излучение подобно светофильтрам, увеличивая отражение в синей зоне, и т.о. устраняют желтый оттенок бумаги.

Для повышения белизны бумаги вводят оптические отбеливатели

Оптические отбеливатели – поглощают УФ-лучи с длиной 300-390 нм, преобразуют их, излучая энергию с большей длиной волны. Увеличивают количество отраженного света в синей части спектра.

Подцветка

- Коэффициентом отражения, можно характеризовать материалы по их *оптическим свойствам* – от белых до темно-серых и черных. Цветной **оттенок бумаги** создает различную контрастность при восприятии разных цветов, а это нарушает цветопередачу воспроизведения цветных оригиналов.

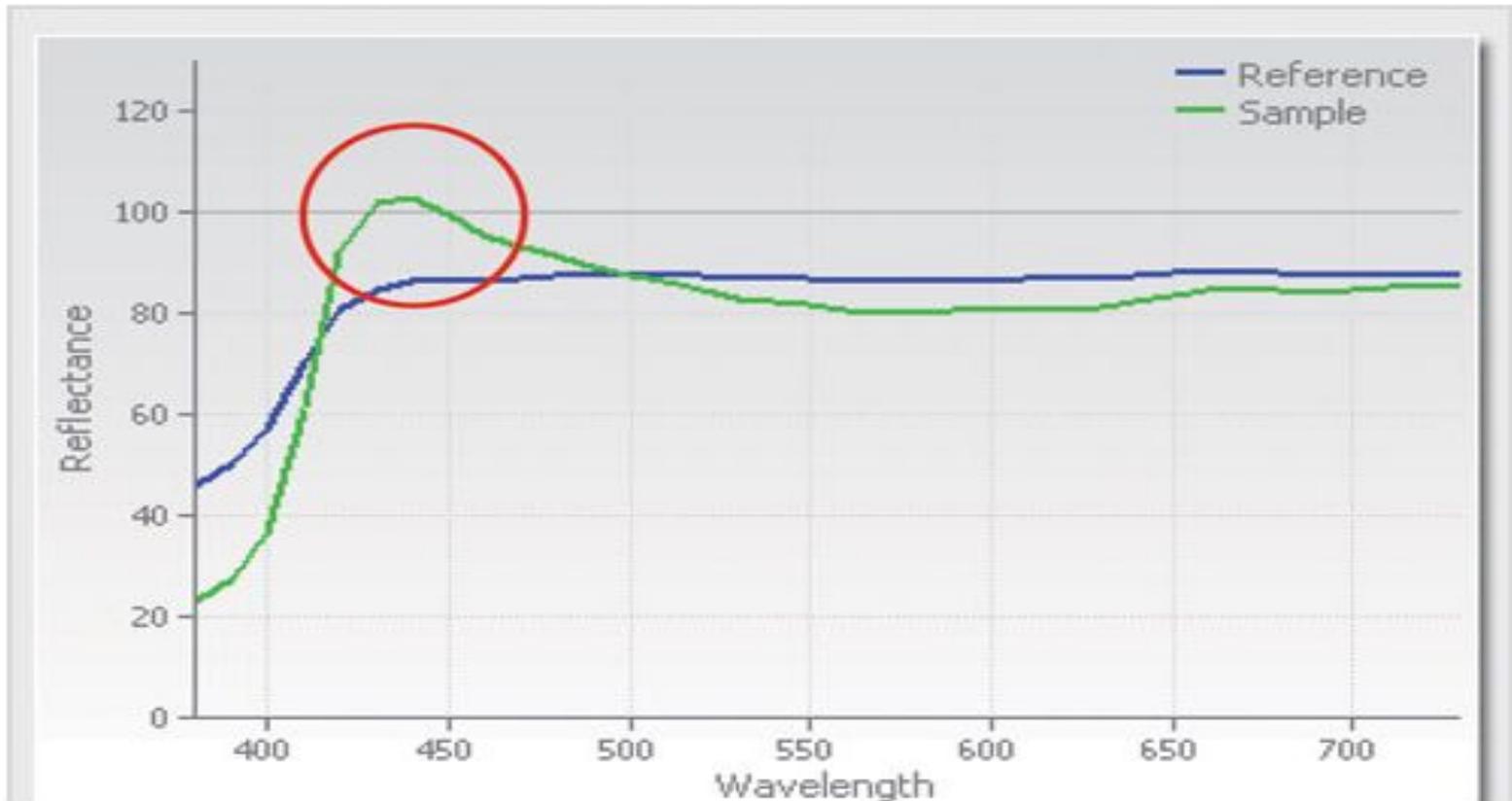


Рис. Спектральные кривые отражения оумаг и эффект оптического отбеливателя

Разбавление бумажной массы

Требуемая **степень разбавления определяется** степенью размола, видом волокна, температурой суспензии и массой 1 м^2 бумаги.

- **Масса 1 м^2 почти линейно зависит от степени разбавления бумажной массы.**
- Разбавление сопровождается постоянным перемешиванием для предотвращения осаждения волокон и др. компонентов. Для удержания мелких частиц также вводят гидрофильные полимеры (полиэтиленамин или полиэтиленимин), которые вызывают **флоккуляцию**.
- Для высококачественных и средних сортов разбавляют до **0,3-0,8%**, а для толстых видов бумаги и картона до **0,8-3,0%**.
- Разбавление сопровождается операциями по очистке в центробежных установках.



Задание на самостоятельную работу:

Повторить материал лекции.

Композиция для поверхностной проклейки

- Полимер в виде раствора или дисперсии
- Технологические добавки
 - оптические отбеливатели
 - красители
 - антистатиками
 - биоциды
 - пластификаторы