

Влияние униполярного коронного разряда на свойства целлюлозно-бумажных материалов

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

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, Россия, e-mail: aelita.p@mail.ru

Исследована возможность получения целлюлозно-бумажного материала с повышенными эксплуатационными свойствами с помощью процессов обработки бумаги в поле униполярного коронного разряда. Показано, что повышение физико-механических свойств целлюлозно-бумажного материала при воздействии электрического поля обусловлено ориентацией элементов его структуры и усилением связей между целлюлозными волокнами при их взаимном сближении. Увеличение барьерных характеристик бумаги при обработке в униполярном коронном разряде объясняется возникновением энергетического барьера, на преодоление которого расходуется движущаяся сила растекания жидкости по поверхности материала.

Ключевые слова: целлюлозно-бумажный материал, бумага, униполярный коронный разряд, термообработка.

УДК 676.014

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из самых востребованных материалов остаются целлюлозно-бумажные, такие как электротехническая бумага, гофрокартон, упаковочная бумага, патронная бумага и т.д., обладающие оптимальными функциональными характеристиками. Они привлекают своей дешевизной, легкостью, универсальностью, удобством при процессах транспортировки и переработки. Основным недостатком целлюлозно-бумажных материалов считаются низкие показатели механической прочности. Это значительно снижает сферу их применения в тех случаях, когда требуется сохранение прочности материала при больших нагрузках [1–3].

Отличительной особенностью научных исследований в данном направлении являются разработка и применение прогрессивных методов в процессе изготовления и обработки целлюлозно-бумажных материалов с целью улучшения тех или иных их характеристик [4–6]. Одними из путей повышения качества бумажных материалов могут быть различные физические воздействия – термическая обработка, обработка электрическим полем высокого напряжения, радиационные и микроволновые излучения и т.п. [3].

В настоящее время для модификации структуры и свойств листовых и пленочных материалов зачастую используют коронный разряд, основанный на переносе заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность диэлектрика. Образующиеся в коронном разряде различные ионы и ионные группы ускоряются электрическим полем короны и взаимодействуют с поверхностью материалов. Некоторые из них рекомбинируются на поверхно-

сти, вызывая различные химические изменения, тогда как оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в так называемые энергетические ловушки [7–9]. Положительно или отрицательно заряженные кислородосодержащие ионы, осаждаемые на поверхности, могут образовывать постоянное электрическое поле в объеме материала, что создает дополнительное распределение зарядов или ориентацию полярных структур в его объеме.

Цель настоящей работы – исследование влияния воздействия поля коронного разряда на эксплуатационные свойства целлюлозно-бумажных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны упаковочная бумага марок М-70 и М-78 (ГОСТ 2228-81) плотностью 70 и 78 г/м² и типографская бумага (ГОСТ 9095-89) плотностью 60 г/м².

Структура бумаги изучалась под электронным сканирующим микроскопом с элементным анализом EVEX Mini SEM SX-3000.

Термическую обработку образцов проводили в термошкафу при 80°C в течение 600 с. Электрическим полем на бумагу воздействовали в отрицательном коронном разряде 60 или 120 с при напряжении 35 кВ.

Показателями качества бумаги служили: разрушающее усилие при растяжении σ_p (ГОСТ 30436-96); сопротивление продавливанию σ_{np} (ГОСТ 13525.8-86); поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97); краевой угол смачивания θ водой; характер растекания воды по поверхности бумаги.

Ошибка измерения прочностных и барьерных свойств бумаги не превышала 5%.

Для определения краевого угла смачивания на поверхность бумаги наносилась капля дистиллированной воды объемом 0,2 мл, размер которой фиксировали через 60 с. Значения θ рассчитывались с помощью формулы

$$\cos \theta = r^2 - h^2 / r^2 + h^2,$$

где r – высота капли; h – основание капли [10].

Характер растекания капли по бумаге фиксировался оптическим микроскопом со встроенной цифровой камерой. Для наглядности вода подкрашивалась метиленовым голубым (0,2%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования показали, что обработка бумаги в униполярном (отрицательном или положительном) коронном разряде влияет на значения ее разрушающего напряжения при растяжении, но не существенно (табл. 1).

Таблица 1. Разрушающее напряжение при растяжении исходной бумаги и бумаги, обработанной в коронном разряде

Бумага	σ_p , МПа	Изменение σ_p , %
М-70	6,86	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	7,32	+6,7
– 120 с	7,47	+8,8
М-78	6,79	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	6,98	+2,8
– 120 с	7,20	+6,1

Видно, что обработка бумаги в отрицательном коронном разряде увеличивает значения разрушающего усилия при растяжении на 3–8%. Это связано с тем, что при воздействии электрического поля могут происходить ориентация элементов структуры целлюлозно-бумажного материала (например, сегментов макромолекул целлюлозы или крахмала) и усиление связей между свободными поверхностными гидроксильными группами целлюлозных волокон при их взаимном сближении, что приводит к упрочнению материала. Вероятность реализации такого механизма повышения прочностных и адгезионных характеристик целлюлозно-бумажных материалов обсуждалась и ранее [4].

Также известно, что свойством растительного волокна, самопроизвольно проявляющим себя, является образование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности свободных сегментов волокон и в коагуляционных контактах. Элек-

трокинетический потенциал ДЭС может изменяться под действием рН, вида и концентрации в бумажной массе химических веществ (особенно ионогенных), вида волокнистого полуфабриката (целлюлоза, древесная масса, вторичное волокно) и степени его гидратации, воздействия электрического поля, а также ряда других факторов [11–13]. Значит, при обработке бумаги в униполярном коронном разряде происходит увеличение потенциала двойного электрического слоя, то есть усиление взаимодействия между волокнами. Это вполне возможно, учитывая, что в отрицательной короне на воздухе образуются ионы O_2^- , CO_3^- , $(H_2O)_nCO_3^-$, которые осаждаются на поверхности обрабатываемого материала [9].

При верности данных рассуждений положительное влияние униполярного коронного разряда на бумагу должно подтверждаться и при других механических испытаниях, например при определении сопротивления продавливанию. Видно (табл. 2), что наблюдаемые закономерности сохраняются и для этой прочностной характеристики целлюлозно-бумажного материала.

Таблица 2. Сопротивление продавливанию исходной бумаги и бумаги, обработанной термически и в коронном разряде

Бумага	σ_{np} , кПа	Изменение σ_{np} , %
М-70	292	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	297	+1,7
– 120 с	327	+11,9
М-70, обработанная термически	298	–
М-70, обработанная термически и в коронном разряде:		
– 60 с	319	+7,0
– 120 с	322	+8,0
М-78	293	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	299	+2,0
– 120 с	305	+14,2
М-78, обработанная термически	267	–
М-78, обработанная термически и в коронном разряде:		
– 60 с	312	+6,4
– 120 с	287	+7,4

Оказывается, при выдержке бумаги в поле коронного разряда значение ее σ_{np} повышается. Причем если при малых временах обработки

наблюдаемое повышение прочностных свойств может находиться в пределах ошибки эксперимента, то при большей продолжительности воздействия электрического поля эффект существен.

Как уже отмечалось, модификация бумаги возможна и термическими методами. Для выяснения степени влияния температуры на прочностные характеристики целлюлозно-бумажного материала часть образцов была выдержана в термошкафу. При этом может незначительно изменяться сопротивление продавливанию бумаги, что связано с удалением влаги из структуры материала, то есть из межволоконного пространства. Данные изменения приводят к сближению волокон, изменению их способности противостоять разрушающим нагрузкам и, как следствие, степени жесткости бумаги. Длительное кондиционирование бумаги ведет к восстановлению значений ее влажности и значений сопротивления продавливанию.

Зачастую обработку различных материалов в коронном разряде сочетают с предварительным прогревом, что способствует улучшению комплекса их свойств. Интересно было проследить совместное влияние действия повышенной температуры и коронного разряда на свойства бумаги. Видно (табл. 2), что вышеописанное положительное влияние коронного разряда на сопротивление продавливанию бумаги сохраняется и в случае применения термообработки, хотя и не столь значительно. Так, под действием коронного разряда на термообработанные образцы бумаги в течение 60 с их σ_{np} повышается на 6,5–7,0%, в течение 120 с – на 7,5–8,0%.

Кроме прочностных характеристик, большое значение при эксплуатации различных видов целлюлозно-бумажных материалов имеют барьерные свойства, в частности по отношению к влаге. Проникновение воды в межволоконное пространство бумаги происходит из-за того, что волокна не прилегают вплотную друг к другу, а образуют поры (рис. 1). Когда это свободное пространство заполняется водой, молекулы жидкости начинают раздвигать волокна, образуя новые пустоты, которые снова заполняются водой. Плотность молекулярного взаимодействия в структуре бумаги значительно снижается, что приводит к снижению ее прочностных характеристик. Следующим этапом работы стало изучение влияния коронного разряда на барьерные свойства целлюлозно-бумажного материала (табл. 3).

Выяснилось, что обработка бумаги в коронном разряде уменьшает ее впитываемость на 5–11%. Для подтверждения увеличения гидрофобности материала были измерены краевой

угол смачивания исходного целлюлозно-бумажного материала водой и характер растекания воды по поверхности исходной бумаги и бумаги, обработанной в поле униполярного коронного разряда (табл. 4, рис. 2).

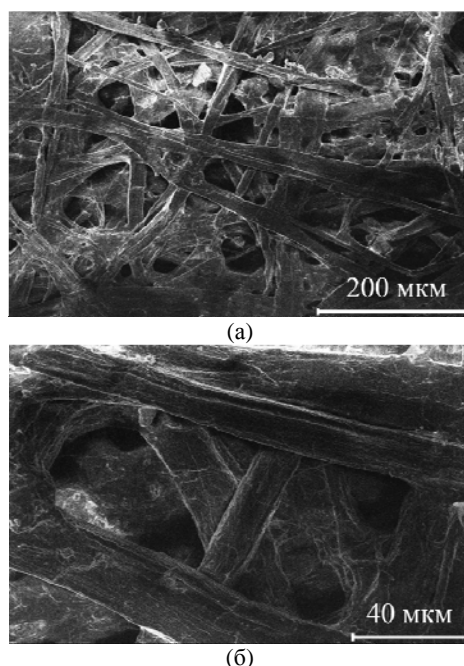


Рис. 1. Фотографии поверхности бумаги М-70 при увеличении: (а) – $\times 300$; (б) – $\times 1000$.

Таблица 3. Поверхностная впитываемость исходной бумаги и бумаги, обработанной в отрицательном коронном разряде при одностороннем смачивании водой

Бумага	Поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Изменение показателя, %
М-70	12,2	–
М-70, обработанная в коронном разряде 60 с	11,6	–4,8
М-78	13,1	–
М-78, обработанная в коронном разряде 60 с	11,7	–10,8

Таблица 4. Краевой угол смачивания водой исходной бумаги и бумаги, обработанной в коронном разряде

Бумага	θ , °	Изменение θ , %
М-70	61	–
М-70, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	67	+9
– 120 с	70	+14
М-78	62	–
М-78, обработанная в коронном разряде:		
– 60 с	68	+9
– 120 с	72	+16

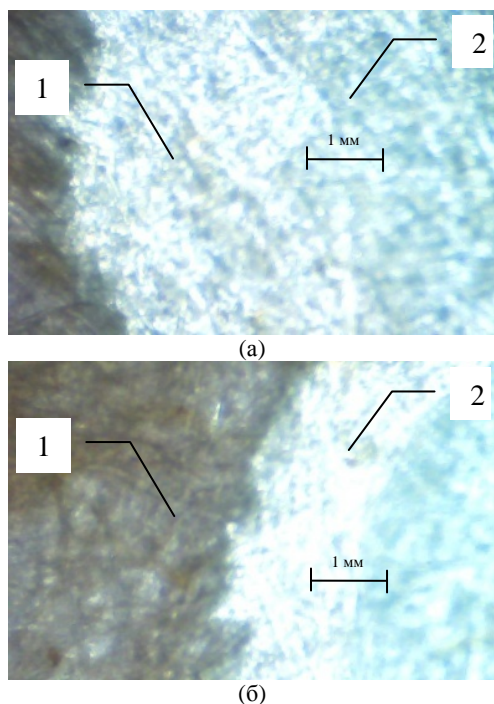


Рис. 2. Фотографии поверхности исходной типографской бумаги (а) и бумаги, обработанной в коронном разряде (б) через 20 секунд после растекания по ней воды: 1 – область сухой бумаги; 2 – область бумаги, смоченной водой.

Стоит отметить, что изучение краевого угла смачивания капиллярно-пористых материалов различными жидкостями представляет определенные сложности – для них невозможно достижение равновесия капли. Поэтому расчеты поверхностных свойств (например, поверхностного натяжения) подобных материалов по используемой методике не допустимы. В представленных данных угол смачивания мешочной бумаги водой используется лишь как сравнительная характеристика, наглядно иллюстрирующая действие коронного разряда на целлюлозно-бумажный материал.

На рис. 2а наглядно видно, что к 20-й секунде капля воды полностью растеклась по поверхности типографской бумаги, при этом рассчитанная средняя скорость растекания воды составила 2,26 мм/с. В то же время по поверхности бумаги, обработанной в коронном разряде, капля растекается гораздо медленнее – 1,73 мм/с. К 20-й секунде (рис. 2б) отчетливо виден контур капли воды. Это обусловлено тем, что перемещение молекул жидкости по поверхности бумаги затруднено имеющимся электростатическим взаимодействием, ведущим к увеличению работы, которую необходимо совершить капле воды против поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз вследствие скачка электрического потенциала на этой границе. Другими словами, обработка материала в коронном разряде приводит к возникновению энергетического барьера, на преодоление которого расходуется

движущаяся сила растекания. Подобную картину наблюдали ранее при изучении растекания различных жидкостей по поверхности полимерных пленок, обработанных в электрическом поле [14–16].

Таким образом, воздействие электрического поля униполярного коронного разряда на целлюлозно-бумажные материалы ведет к повышению их прочностных свойств. Это обусловлено ориентацией элементов структуры целлюлозно-бумажного материала и усилением связей между целлюлозными волокнами при их взаимном сближении, в том числе за счет возрастания электрокинетического потенциала двойного электрического слоя. Увеличение барьерных характеристик бумаги при обработке в униполярном коронном разряде объясняется возникновением энергетического барьера, на преодоление которого расходуется движущаяся сила растекания жидкости по поверхности материала. Зная закономерности действия поля коронного разряда на целлюлозно-бумажные материалы, в будущем можно будет управлять уровнем физико-механических свойств бумаги и картона. Можно также предложить эффективную технологию получения упрочненных видов целлюлозно-бумажной продукции, включающую стадию обработки материала в электрическом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чемезов А.С. О производстве и использовании тары и упаковки из картона и бумаги. *Аграрный вестник Урала*. 2006, (1), 18–19.
2. Кейси Д. П. *Свойства бумаги и ее переработка*. Под ред. А.И. Бродоцкого М.: Гослесбумиздат, 1960. 586 с.
3. Фляте Д.М. *Технология бумаги*. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
4. Мусина Л.Р. Практические решения повышения физико-механических и барьерных свойств целлюлозно-бумажного материала с применением полимерного покрытия. *Вестник Каз. технол. унта*. 2011, (2), 86–90.
5. Мусина Л.Р. Условия достижения высоких показателей механической прочности целлюлозно-бумажных материалов. *Вестник Каз. технол. унта*. 2011, (5), 44–46.
6. Остапенко А.А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами. *Химия растительного сырья*. 2012, (1), 187–190.
7. Electrets, Ed Sessler G. Berlin: Springer, 1987, 453p.
8. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.

9. Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
10. Старостина И.А., Стоянов О.В. *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*. Казань: КГТУ, 2010. 200 с.
11. Юрьев В.И. О поверхностном (термодинамическом) потенциале целлюлозных волокон. *Межвуз. сб. науч. тр.*, Л., 1980, (6), 50–53.
12. Ковернинский И.Н. Роль Z-потенциала в межволоконном взаимодействии. Физикохимия растительных полимеров. *Материалы IV Международной конференции*. Архангельск, 2011, 133–134 с.
13. Кожевников С.Ю. Межволоконные электростатические связи в бумаге. *Химия растительного сырья*. 2012, (3), 197–202.
14. Плевачук В.Г., Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Влияние заряда полимерного электрета на растекание жидкости. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1995, **37**(10), 1728–1731.
15. Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Влияние электрического поля полимерного электрета на сорбцию паров органического растворителя. *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 1982, **24**(9), 683–687.
16. Galikhanov M.F., Borisova A.N., Deberdeev R.Ya. The Effect of Polarization of Polyethylene Films on Migration of Low-Molecular-Mass Contaminants. *Polymer Science. Ser. A*. 2006, **48**(2), 133–137.

Поступила 30.09.13

После доработки 31.03.14

Summary

We have studied a possibility of producing pulp and paper materials with an improved performance by means of unipolar corona discharge treatment of the paper. An increase of physical and mechanical properties of the electric-field-treated material was shown to occur due to its structural elements orientation and bond strengthening between the cellulose fibers during their mutual approach. A barrier performance increase of the unipolar corona discharge treated paper was caused by the energy barrier appearance, on overcoming of which the moving force of the liquid spreading on the surface of the material is spent.

Keywords: pulp and paper material, paper, unipolar corona discharge, heat treatment.