

УДК 004.942:519.237.5:676.26

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕЛОВАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ И МЕЛОВАННОЙ БУМАГИ

Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л.

*ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»,
Красноярск, e-mail: robertpen@yandex.ru*

Изучены зависимости свойств многокомпонентной меловальной суспензии (эффективной вязкости, энергии активации течения, водоудерживающей способности) и мелованной бумаги (массы наноса, воздухопроницаемости, смачиваемости, жесткости, сопротивления разрыву) от долей мела, талька, каолина в составе пигмента и Na-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), бутадиенстирола (БДС), поливинилацетата (ПВА) в составе связующего. Симплекс-центроидный план эксперимента включал 49 вариантов состава меловальной суспензии. Математические модели (уравнения регрессии третьей степени) использованы для представления результатов в виде тернарных графиков поверхностей отклика. Зависимости всех свойств от состава пигмента аддитивны и согласуются с априорной информацией. Эффектов взаимодействия первого и более высоких порядков не установлено. Зависимость изученных свойств от состава связующего более существенная, в большинстве случаев нелинейная. Отмечены значительные эффекты влияния соотношений КМЦ-ПВА: синергетический – на энергию активации течения суспензии, антагонистический – на жесткость мелованной бумаги. Полученные модели позволяют прогнозировать важные свойства суспензии и мелованной бумаги, формулировать и решать оптимизационные задачи

Ключевые слова: мелование бумаги, свойства бумаги, меловальная суспензия, связующие для мелования, пигменты для мелования, математическое моделирование, уравнение регрессии, регрессионный анализ

COMPUTER SIMULATION OF THE PROPERTIES OF THE MULTICOMPONENTED COATING SUSPENSION AND COATED PAPER

Pen R.Z., Chendylova L.V., Shapiro I.L.

Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, e-mail: robertpen@yandex.ru

Dependences of properties are studied of multi-component coating suspension (the effective viscosity, activation energy of flow, water-holding capacity) and coated paper (coating mass, air-penetration, wettability, rigidity, resistance to breaking) from the parts of chalk, talc, kaolin, consisting in the pigment and Na-carboxymethylcellulose (CMC), butadienstirol (BDS), polyvinylacetate (PVA), consisting in the binder. Simplex-centroidal plan of experiment consisted of 49 options for composition of the coating suspension. Mathematical models (regression equations of the third degree) used to present the results in the form of ternary graphs of response surfaces. Dependences of all properties from the pigment composition are additivity and accordance with a priori information. Effects of interaction of the first and higher orders are not determined. Dependence of the studied properties from the binder composition is more essential, and in most cases is non-linear. Significant influence effects of the CMC-PVA parties: synergetical – on the activation energy flow of suspension, and antagonistic – on the rigidity of coated paper. Obtained the models allow to predict an important characteristics of suspensions and coated papers and allow to decide problems to optimization.

Keywords: coating over paper, properties of paper, coating suspension, binders for coating, pigments for coating, computer simulation, regression equation, regression analysis

Более 80% мирового ассортимента целлюлозно-бумажной промышленности составляет продукция обработки и переработки бумаги и картона. Особое внимание уделяется производству бумаги с покрытием. Нанесение покрытий на бумагу и картон позволяет коренным образом улучшить их эксплуатационные свойства, создать принципиально новые материалы. В настоящее время с увеличением скорости типографской печати предъявляются повышенные требования к бумаге: она должна иметь идеально ровную поверхность, высокую белизну, лоск, обладать способностью хорошо впитывать типографские краски. Таким требованиям в большой степени отвечает

бумага, обработанная нанесением на ее поверхность меловального покрытия.

В состав меловальных суспензий (паст), входят, как правило, несколько видов пигментов и связующих [2, 3, 5]. При анализе влияния состава суспензии на её свойства нередко наблюдаются эффекты как синергизма, так и антагонизма. Теория взаимодействий между компонентами разработана недостаточно, в практической деятельности приходится в значительной степени опираться на эмпирическую информацию. Математические модели, описывающие зависимость свойств меловальных суспензий от количественных соотношений их компонентов, могут быть использованы

для решения оптимизационных задач по выбору состава меловальных суспензий в каждой конкретной технологической ситуации.

Материалы и методы исследования

Исследованиям подвергали меловальную суспензию со следующим соотношением компонентов (по массе): пигменты 84%, связующие 14,4%, глицерин 0,7%, Na-полифосфат 0,9%. В качестве пигментов использовали каолин, тальк, мел и их смеси. Массовую долю каждого из пигментов в их смеси варьировали в диапазоне значений от 0 до 1 согласно симплексоцентричному плану эксперимента (7 уровней) [1, 4]. В качестве связующих использовали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, бутадиенстирольный латекс, поливинилацетатный латекс и их смеси, составы которых варьировали по аналогичному плану. Общий план эксперимента был получен в виде прямого произведения двух названных выше планов (6 независимых переменных, 49 вариантов состава).

Измерения напряжений сдвига выполняли на ротационном вискозиметре Rheotest типа RV-2 с коаксиальными цилиндрами при концентрациях меловальной суспензии 22,3...45,0% (по массе сухого вещества, 4 уровня варьирования), температурах 15...35°C (5 уровней) и градиентах скорости сдвига установившегося течения 1,5...1310 с⁻¹ (12 уровней).

Для сравнения бумагомодифицирующих свойств меловальные составы наносили на бумагу (однослойную обойную из бисульфитной ЦВВ) при концентрации 40% в один, два и три слоя с помощью лабораторного шаберного меловального устройства.

Свойства суспензии и мелованной бумаги характеризовали следующими показателями: Y_1 – эффективная вязкость, Па·с; Y_2 – энергия активации вязкого течения, кДж/моль; Y_3 – водоудержание суспензией; Y_4 – масса наноса при однослойном меловании, г/м²; Y_5 – воздухопроницаемость бумаги, см³/мин; Y_6 – впитываемость воды при одностороннем смачивании бумаги со стороны покрытия (далее в тексте – смачиваемость), г/м²; Y_7 – изменение сопротивления бумаги разрыву; Y_8 – жесткость бумаги, единицы градуировки прибора.

Для анализа влияния состава меловальной суспензии на ее вязкость использовали величины эффективной вязкости, измеренные при градиенте скорости сдвига 243 с⁻¹. Эффективные энергии активации вязкого течения суспензий с концентрацией

45% вычисляли по уравнению Аррениуса – Френкеля-Эйринга при фиксированных напряжениях сдвига [3]. Для характеристики водоудерживающей способности дисперсной фазы суспензию с концентрацией 30% центрифугировали и вычисляли отношение высоты слоя седиментированной дисперсной фазы к общей высоте жидкости в центрифужном стакане. Воздухопроницаемость мелованной бумаги измеряли на дензометре Шоппера марки ВП-2, смачиваемость – методом Кобба. Сопротивление бумаги разрыву определяли с помощью динамометра РМБ-30-2М, влияние состава суспензии на этот показатель характеризовали отношением прочности мелованной бумаги к прочности бумаги-основы. Измерение жесткости образцов (сопротивления полосок бумаги изгибу) выполняли на приборе У-1.

Зависимости каждого из показателей $Y_1...Y_8$ от соотношения компонентов пигмента аппроксимировали уравнениями регрессии третьей степени специального вида (пакет ПП Statgraphics Plus, блок Experimental Design) [4]:

$$\hat{Y} = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ijk} x_i x_j x_k, \quad (*)$$

где x – массовая доля компонента в смеси; i, j, k – текущие индексы (обозначения компонентов: К – каолин; Т – тальк; М – мел); b – коэффициенты регрессии, вычисляемые методом наименьших квадратов по результатам наблюдений; \hat{Y} – прогнозируемое уравнением значение выходного параметра.

Аналогичным образом аппроксимировали зависимости показателей от соотношения компонентов связующего (обозначения компонентов: КМЦ – Карбоксиметилцеллюлоза; БДС – бутадиенстирол; ПВА – поливинилацетат).

Полученные таким путем математические модели использовали для графического представления и анализа результатов.

Результаты исследования и их обсуждение

Зависимости всех выходных параметров \hat{Y} от состава пигмента линейны и могут быть представлены аддитивной суммой свойств компонентов смеси – мела, талька, каолина (табл. 1). Вклады взаимодействий первого и более высоких порядков в дисперсию изученных свойств во всех случаях оказались незначимыми.

Таблица 1

Коэффициенты регрессии и статистические характеристики уравнений (*) для пигментов

Параметры модели	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
b_K	0,936	50,7	0,436	23,0	4,0	29,5	1,25	66,2
b_T	0,887	50,0	0,361	33,1	29,5	29,8	1,25	58,5
b_M	0,893	41,4	0,035	28,4	37,5	34,4	1,25	56,0
$R, \%$	92,7	90,4	93,4	85,2	72,8	81,5	87,8	86,5
$s\{\hat{y}\}$	0,188	4,13	0,102	4,33	9,71	4,57	0,010	2,39

Таблица 2

Коэффициенты регрессии и статистические характеристики уравнений (*) для связующих

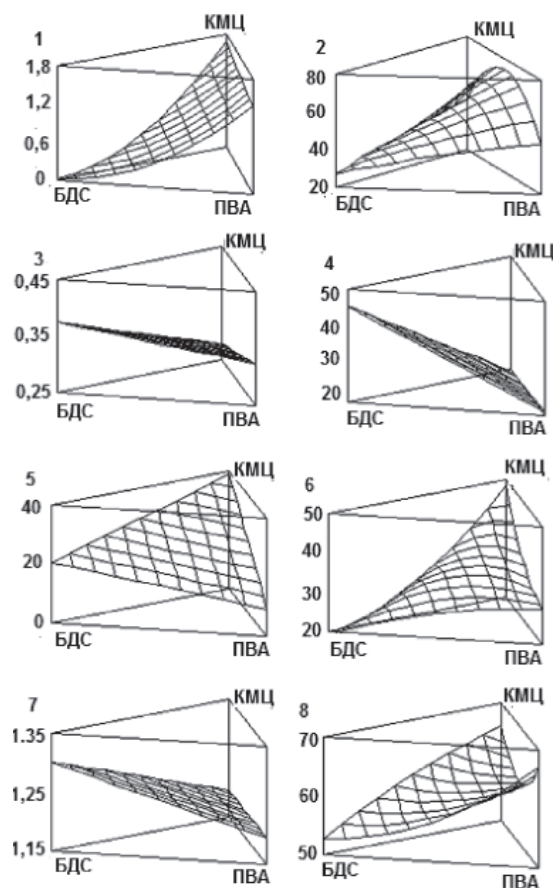
Параметры модели	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
$b_{\text{КМЦ}}$	1,686	46,9	0,431	18,5	36,6	48,2	1,20	66,1
$b_{\text{БДС}}$	0,006	27,5	0,359	46,7	23,8	19,2	1,31	52,8
$b_{\text{ПВА}}$	1,387	46,0	0,351	18,5	8,2	28,6	1,20	67,1
$b_{\text{КМЦ,БДС}}$	-1,534	4,4	-	-11,6	-9,9	-15,2	-	5,3
$b_{\text{КМЦ,ПВА}}$	-0,077	110,8	-0,350	24,7	34,2	-12,8	-	-24,1
$b_{\text{БДС,ПВА}}$	-1,323	7,4	-	-	-22,5	14,3	-	-13,6
$R, \%$	94,3	84,5	92,0	85,0	76,0	82,9	87,7	87,5
$s\{\hat{y}\}$	0,172	6,96	0,104	4,48	9,48	4,57	0,011	2,38

Влияние состава пигмента на большинство выходных параметров статистически значимо, но относительно невелико по абсолютной величине. Отмечено повышенное водоудержание у суспензий с каолином. Это происходит вследствие того, что каолин в водной дисперсии проявляет высокую поверхностную активность. Присутствие мела в составе суспензий снижает водоудержание, поэтому мел обычно используют в сочетании с каолином или другими компонентами пигмента. Кроме того, каолин в составе покрытия значительно снижает его пористость и, соответственно, воздухопроницаемость мелованной бумаги в сравнении с мелом и тальком. Следует отметить, что аналогичным образом эти компоненты влияют на воздухопроницаемость немелованной бумаги в тех случаях, когда их используют в качестве минеральных наполнителей бумаги.

Состав связующего оказывает существенное влияние на реологические и бумагомодифицирующие свойства меловальных суспензий. Наглядное представление о характере влияния дают тернарные графики «состав – свойство» (рисунок), построенные с использованием уравнения (*) и коэффициентов регрессии из табл. 2.

Дисперсионный анализ зависимости эффективной вязкости суспензии Y_1 от состава связующего выявил высокую статистическую значимость линейной части модели и двух эффектов взаимодействия первого порядка между компонентами БДС-КМЦ и БДС-ПВА. Соответствующая поверхность отклика изображена на рисунке (поверхность 1). Из наиболее существенных особенностей следует отметить очень низкую вязкость суспензии при использовании бутадиенстирольного латекса в качестве связующего в сравнении с вязкостью растворов поливинилацетата и Наркарбоксиметилцеллюлозы. Эта особенность латексных связующих широко используется в процессах мелования для регулирования вязкости суспензий. Влияние соотношения

компонентов смеси КМЦ и ПВА на вязкость суспензии аддитивно, а введение БДС сопровождается антагонистическим эффектом.



Зависимость свойств меловальной суспензии и мелованной бумаги от соотношения компонентов связующего:

- 1 – эффективная вязкость, Па·с;
- 2 – энергия активации течения, кДж/моль;
- 3 – водоудержание; 4 – масса наноса при однослойном меловании, г/м²;
- 5 – воздухопроницаемость бумаги, см³/мин;
- 6 – смачиваемость бумаги, г/м²;
- 7 – изменение сопротивления бумаги разрыву;
- 8 – жесткость бумаги, единицы градуировки прибора

Анализ влияния состава связующего на величину энергии активации течения Y_2 выявил высокую статистическую значимость линейной части модели и эффекта взаимодействия первого порядка между компонентами КМЦ-ПВА (рисунок, поверхность 2). В общих чертах вид поверхности отклика напоминает зависимость эффективной вязкости суспензии от состава связующего (поверхность 1). Неожиданным оказался сильный эффект синергизма у смеси КМЦ-ПВА, тогда как эффективная вязкость суспензии слабо зависит от соотношения этих связующих.

Термином «водоудержание» обозначается способность меловальной суспензии удерживать жидкую фазу. Наряду с реологическими свойствами водоудержание определяет поведение суспензии при нанесении на бумажный лист и влияет на качество покрытия [2, 5]. Дисперсионный анализ выявил статистически значимое влияние состава связующего на водоудержание Y_3 . Все зависимости аддитивны, эффектов взаимодействия не установлено (рисунок, поверхность 3). Повышенное водоудержание проявляют суспензии с КМЦ. В производстве оптимальную величину водоудержания покровного состава выбирают с учетом свойств бумаги-основы, способа и режима нанесения покрытия. При необходимости снизить водоудерживающую способность меловальной суспензии вводят КМЦ в небольшом количестве – 5...15% от всей массы связующего.

Зависимость массы наноса покрытия на бумажный лист Y_4 от состава связующего представлена на рисунке (поверхность 4). Использование КМЦ и ПВА в качестве связующих позволяет получать бумагу с одинаково низкой массой наноса. Введение БДС в состав суспензии приводит к значительному увеличению массы наносимого покрытия. Зависимость величины наноса от соотношений БДС-ПВА и БДС-КМЦ в составе связующего аддитивна. Полученные результаты находятся в согласии с априорной информацией. При шаберном способе мелования (именно этот способ реализован в использованной нами лабораторной установке) масса наноса обратно пропорциональна вязкости меловальной суспензии. Подвижная суспензия после нанесения быстро проникает в капиллярно-пористую структуру бумажного листа, тогда как вязкая суспензия задерживается на поверхности листа и удаляется шабером. Сравнение поверхностей отклика 1 и 4 на рисунке убеждает в справедливости такой интерпретации: поверхность отклика массы наноса похожа на зеркальное отражение поверхности отклика эффективной вязкости.

Воздухопроницаемость бумаги Y_5 характеризует её пористость. Нанесение покрытия, естественно, снижает величину этого показателя. Суспензии, в составе которых велика доля КМЦ, образуют на поверхности бумаги пористые воздухопроницаемые пленки (рисунок, поверхность 5). Покрытия на основе ПВА, напротив, имеют наиболее плотную, сомкнутую структуру с низкой воздухопроницаемостью. Эффекты взаимодействия между связующими выражены слабо.

Требования к смачиваемости большинства видов бумаги находятся в интервале значений от 10 до 80 г/м². Величина этого показателя характеризует, в частности, способность поверхности бумаги воспринимать типографскую краску. Дисперсионный анализ влияния состава связующего на величину Y_6 выявил высокую статистическую значимость линейной части модели и двух эффектов взаимодействия первого порядка между компонентами КМЦ-БДС и БДС-ПВА (рисунок, поверхность 6). Высокой смачиваемостью характеризуются покрытия на основе КМЦ, что согласуется с имеющейся информацией [2, 5]. Введение латексов (особенно БДС) в состав связующего значительно снижает смачиваемость и повышает водостойкость покрытия.

Мелование сопровождается увеличением сопротивления разрыву – одного из основных показателей механической прочности бумаги. Причиной этого является проникновение связующего в структуру бумаги с образованием дополнительных связей между волокнами. Дисперсионный анализ результатов эксперимента выявил аддитивную зависимость сопротивления бумаги разрыву Y_7 от состава связующего (рисунок, поверхность 7). При этом наибольший прирост прочности (до 30%) обеспечило использование БДС в качестве связующего, менее эффективными в этом отношении оказались КМЦ и ПВА (прирост прочности до 20%).

Жесткость Y_8 относится к числу важных свойств печатных видов бумаги, она обеспечивает плоскостную устойчивость бумаги и возможность ее прохождения в многочисленных операциях печатного процесса. Мелование бумаги повышает ее жесткость. В обсуждаемом эксперименте наибольший прирост жесткости достигнут при использовании КМЦ или ПВА в качестве связующего. Влияние состава связующего на жесткость нелинейно, смешивание КМЦ и ПВА сопровождается существенным антагонистическим эффектом (рисунок, поверхность 8).

Заклучение

Теория взаимодействий между компонентами меловальных суспензий разработана недостаточно. В практической деятельности приходится в значительной степени опираться на эмпирическую информацию. К источнику такой информации могут быть отнесены представленные в настоящей статье полиномиальные математические модели, позволяющие прогнозировать важные для практики свойства меловальных суспензий и мелованной бумаги при различных соотношениях компонентов в многокомпонентных меловальных системах, формулировать и решать оптимизационные задачи.

Список литературы

1. Бродский В.З, Бродский Л.И., Голикова Т.И. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. – М.: Металлургия, 1982. – 752 с.
2. Кречетова С.П. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 160 с.
3. Пен Р.З., Шапиро И.Л., Чендылова Л.В. Мелование бумаги. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 210 с.
4. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: Кларетианум, 2003. – 246 с.

5. Шапиро И.Л. Обработка и переработка бумаги и картона. – Красноярск: Красноярский писатель, 2012. – 204 с.

References

1. Brodskij V.Z., Brodskij L.I., Golikova T.I. *Tablicy planov jeksperimenta dlja faktornyh i polinomialnyh modelej* (Tables of design of experiment for factorial and polynomial models). Moscow, 1982. 752 p.
2. Krechetova S.P. *Materialy dlja obrabotki i pererabotki bumagi i kartona* (Materials for treatment of the paper and cardboard). Moscow, 1990. 160 p.
3. Pen R.Z., Shapiro I.L., Chendyllova L.V. *Melovanie bumagi* (Paper coating). Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 210 p.
4. Pen R.Z. *Planirovanie jeksperimenta v Statgraphics* (Design of Experiment in Statgraphics). Krasnoyarsk, 2003. 246 p.
5. Shapiro I.L. *Obrabotka i pererabotka bumagi i kartona* (Processing of paper and cardboard). Krasnoyarsk, 2012. 204 p.

Рецензенты:

Алашкевич Ю.Д., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Машины и аппараты промышленных технологий», ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки РФ, г. Красноярск;

Доррер Г.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Системотехника», ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки РФ, г. Красноярск.