

И.В. Николайчик, ассист., маг. техн. наук;
Н.В. Жолнерович доц., канд. техн. наук;
Н.В. Черная проф., д-р техн. наук
nzholnerovich@gmail.com (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ ИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА

Применение карбамидоформальдегидных олигомеров в технологии макулатурных видов бумаги обусловлено низкими бумагообразующими свойствами вторичного волокна и наличием значительного количества мелочи. Однако, несмотря на присущие им высокие связующие свойства, значимым сдерживающим фактором, ограничивающим их применение в бумажной промышленности, является высокое содержание свободного формальдегида и невысокая растворимость в воде. Кроме того, малая гибкость и наличие значительного количества водородных связей в макромолекулах отвержденных олигомеров, обуславливающих хрупкость и пониженную их эластичность, являются основными недостатками этого класса аминоальдегидных синтетических материалов [1–3].

Снижению отрицательных свойств карбамидоформальдегидных олигомеров способствует их химическая модификация, открывающая возможность практического применения таких продуктов в качестве синтетических материалов для повышения физико-механических свойств бумажных материалов в производстве бумаги из вторичного волокна.

Анализ известных способов модификации карбамидоформальдегидных олигомеров [4, 5], основанных на использовании преимущественно низкомолекулярных соединений, свидетельствует, что проблема снижения токсичности, повышения растворимости с одновременным увеличением физико-механических свойств олигомеров, остается до настоящего времени нерешенной. В этой связи важной задачей является выбор модифицирующей добавки, обусловленный ее химической природой и способностью вступать в реакцию химического взаимодействия с функциональными группами карбамидоформальдегидных олигомеров, обеспечивая снижение токсичности получаемых продуктов. Кроме того, следует учитывать способность добавки растворяться в воде и доступность в ее ценовом отношении. Одной из таких добавок может являться ϵ -капролактам, в водной среде гидролизующийся с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты.

Образующаяся в результате гидролиза карбоксильная группа будет способствовать повышению растворимости модифицированных продуктов на основе карбаминоформальдегидных олигомеров, увеличению их сродства к целлюлозным волокнам и повышению эффективности взаимодействия с компонентами водно-волоконистой суспензии.

Модифицированные карбаминоформальдегидные олигомеры получали на основе карбаминоформальдегидного концентрата (ТУ 2181-032-00203803-2003), представляющего собой водный раствор формальдегида и карбамида, содержащий $60,0 \pm 0,5\%$ формальдегида и $25,0 \pm 0,5\%$ карбамида. Синтез олигомеров осуществлялся при постоянном мольном соотношении «карбамид : формальдегид» 1 : 2. Исследуемые олигомеры представляют собой термореактивные продукты, отличающиеся количественным соотношением «карбамид : ϵ -капролактамы», которое варьировалось от 1 : 0,16 до 1 : 0,5. Модификация осуществлялась на заключительной стадии синтеза после завершения процесса доконденсации смолы. Для этого в реакционную смесь вносили водный раствор ϵ -капролактама, наличие реакционно-способной аминной группы которого позволяет вступать в реакцию с гидроксиметильными группами олигомеров и способствует образованию более прочных связей обеспечивающих снижение содержания свободного формальдегида в полученных продуктах.

Объектом сравнения являлся образец олигомеров, полученный без добавления модификатора. Состав и физико-химические свойства исследуемых образцов карбаминоформальдегидных олигомеров представлены в таблице.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения содержания свободного формальдегида более чем в три раза по сравнению с немодифицированным образцом при количественном соотношении «карбамид : ϵ -капролактамы» равном 1 : 0,5. Наблюдается также повышение растворимости в воде полученных продуктов с увеличением содержания модифицирующей добавки в составе олигомеров.

Для идентификации функциональных групп модифицированных ϵ -капролактамом карбаминоформальдегидных олигомеров использовали метод ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (Thermo Nicolet, США) в области $700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Обнаруженные на ИК-спектрах исследуемых образцов олигомеров характерные полосы поглощения при 3337 см^{-1} (немодифицированный образец) и 3346 см^{-1} (модифицированный образец при количественном соотношении «карбамид : ϵ -капролактамы» равном 1 : 0,5) соответствуют валентным колебаниям связанной водородной связью

гидроксильной группы. Уширение полос поглощения валентных колебаний в модифицированных образцах может быть связано с изменением характера межмолекулярных связей.

Таблица – Состав и физико-химические свойства исследуемых образцов карбамидоформальдегидных олигомеров

Наименование показателя	Значение параметра для исследуемых образцов карбамидоформальдегидных олигомеров					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Мольное соотношение «карбамид : формальдегид»	1 : 2					
Количественное соотношение «карбамид : ε-капролактам»	1 : 0,5	1 : 0,33	1 : 0,25	1 : 0,20	1 : 0,16	1 : 0
Коэффициент рефракции	1,4455	1,4430	1,4380	1,4475	1,4500	1,4530
Концентрация водородных ионов, рН, ед.	8,1	7,8	8,0	8,0	7,5	7,8
Вязкость условная по ВЗ-246 (сопло 4 мм) при 20±5°С, с	21	20	20	25	34	34
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,43	0,54	0,67	0,78	0,85	1,30
Предельная смешиваемость с водой при (20±1) °С в соотношении по объему	1 : 500	1 : 100	1 : 100	1 : 50	1 : 30	1 : 30

Полосы поглощения при 2959 см⁻¹ и 2851 см⁻¹ (для модифицированного образца при количественном соотношении «карбамид : ε-капролактам» равном 1 : 0,5) соответствуют валентным колебаниям метиленовых групп –СН₂–. Увеличение интенсивности полос в модифицированных образцах свидетельствует о появлении в молекуле новых метиленовых связей, соответствующих ассиметричным валентным колебаниям, обусловленным взаимодействием олигомеров с ε-аминокапроновой кислотой.

Присущие карбамидоформальдегидным смолам полосы в области карбонильного поглощения соответствующие амидам обнаружены при 1655 см⁻¹, 1552 см⁻¹ (немодифицированный образец) и 1655 см⁻¹, 1560 см⁻¹ (модифицированный образец).

Кроме этого, наблюдается появление на ИК-спектре модифицированного олигомера полос поглощения при 1362 см⁻¹, 1336 см⁻¹ и 1198 см⁻¹, что связано с изменением характера С–N связи в СН₂–N [6]. Вероятно это связано с присоединением ε-аминокапроновой кислоты по реакционному центру азота к метилольной группе молекулы КФО на стадии модификации олигомера.

О взаимодействии ϵ -аминокапроновой кислоты с карбамидоформальдегидными олигомерами свидетельствует также снижение равновесной степени набухания пленки модифицированной карбамидоформальдегидной смолы, отвержденной при температуре 135 °С [8]. Это объясняется повышением густоты пространственной сетки отвержденного полимера вследствие образования дополнительных связей функциональных карбоксильных и аминных групп гидролизованной молекулы ϵ -аминокапроновой кислоты.

По результатам термогравиметрического анализа с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1 HT/319 METTLER TOLEDO Instruments установлено повышение термостабильности полученных модифицированных продуктов на основе карбамидоформальдегидных олигомеров [9]. Подтверждением этому является также увеличение значения энергии активации термоокислительной деструкции в 2 раза, что указывает на повышение густоты пространственной сетки отвержденной смолы за счет появления дополнительных функциональных групп в молекуле олигомера.

Сравнительный анализ полученных результатов позволяет прогнозировать возможность образования дополнительных поперечных связей между молекулами модифицированных олигомеров в процессе реакции поликонденсации на стадии сушки бумаги, что в свою очередь будет способствовать повышению ее физико-механических свойств.

Таким образом, модификация карбамидоформальдегидных олигомеров лактамом ϵ -аминокапроновой кислоты позволяет получить продукты с пониженным содержанием свободного формальдегида и высокой водорастворимостью. Показано, что равновесная степень набухания модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров при количественном соотношении «карбамид : ϵ -капролактam» равном 1 : 0,5 ниже на 35%, а энергия активации термоокислительной деструкции возрастает с увеличением содержания модифицирующей добавки в композиции олигомеров. Это свидетельствует об образовании дополнительных поперечных связей при отверждении смолы и позволяет прогнозировать увеличение физико-механических свойств бумаги, полученной с использованием модифицированных продуктов на основе карбамидоформальдегидных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология связующих и полимерных материалов / В. И. Азаров, В. Е. Цветков – М.: Лесн. пром-ть, 1985. – 216 с.
2. Крылатов, Ю.А. Проклейка бумаги / Ю.А. Крылатов, И.Н. Ковернинский – М.: Лесн. пром-ть, 1987. – 288 с.

3. Ковернинский, И. Н. Влияние растворения в воде на свойства карбамидных олигомеров // Химия древесины, 1990. – С. 91–96.
4. Перминова, Д. А. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров производными глиоксаля для снижения токсичности древесных плит на их основе / Д. А. Перминова, С. Л. Князева, А. С. Князев // Сб. науч. тр., Томск, 2013. – С. 416–418.
5. Дроздова, В. С. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров для древесно-полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. С. Дроздова. – М., 2010.
7. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасов – М., 2012. – 55 с.
8. Маркина, А.Я. Химия и физика полимеров: Лабораторный практикум по одноименному курсу для студентов спец. 25.06. / А.Я. Маркина, Н.Р. Прокопчук, Е.И. Щербина – Мн., 1993. – 29 с.
9. Введение в теорию термического анализа / О. Г. Пилюян – М.: Наука, 1984. – 254 с.

UDC 676.017.57 : 67.05

Ullrich Casten¹ engineer, Dipl.-Ing.
E. Maronchuk² director
N. Zholnerovich³ PhD

(¹Emtec Electronic GmbH, Leipzig, Germany;
²ООО «Сигма Микрон» Saint-Petersburg, Russia; ³BSTU, Minsk, Belarus)

**COMPLEMENTARY MEASUREMENT
OF THE ZETA POTENTIAL OF FIBERS
AND THE PARTICLE CHARGE IN PULP
SUSPENSIONS WITH THE HELP OF THE AFG TOUCH! TWINS**

1. General background

In the paper making process there are fibers, fillers, fines and trash particles (mainly when using recycling paper), suspended in the pulp. Most colloidal or filler particles and fiber surfaces are covered with a negative or positive charge cloud on the surface. Negative and positive charged particles attract each other. Particles with the same charge repel each other. The charge of pulp fibers is anionic (-), also the charge of trash particles is usually anionic (-). Functional chemicals, which are used to determine the quality of the finished product, and process chemicals are mainly cationic (+) charged. Cationic chemicals attract to anionic charged fibers. The