

УДК 676.12

УПРОЧНЕНИЕ МАКУЛАТУРНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА, ПРОКЛЕЕННЫХ В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ

© *С.А. Гордейко, асп.*

Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.

Е.П. Шишаков, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, д. 13а,
г. Минск, Беларусь, 220050; e-mail: svetastar1988@mail.ru

Статья посвящена изучению влияния упрочняющих соединений на основе синтетических каучуковых латексов и полиаминоамидных соединений при проклейке в кислой (рН 4,8...5,2), нейтральной (рН 6,5...7,2) и слабощелочной (рН 7,3...7,8) средах на гидрофобность, прочность образцов бумаги. В настоящее время для придания бумаге и картону требуемой прочности, характеризуемой прочностью в сухом и во влажном состояниях, применяют преимущественно полиаминоамидэпихлоргидриновые (Melapret PAE/A, Maresin и др.) и меламино- и мочевино-формальдегидные смолы. Их вводят в бумажную массу, содержащую природные и синтетические проклеивающие вещества, проявляющие гидрофобизирующие свойства в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Разнообразные виды природных проклеивающих веществ в виде гидродисперсий модифицированной канифоли используют для проклейки волокнистой суспензии в кислой и нейтральной средах, а синтетических – в нейтральной и слабощелочной. При этом процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими. Поэтому особый научный и практический интерес представляют исследования, которые направлены на изучение синтетических полимеров, проявляющих упрочняющее действие на клееные виды бумаги и картона, полученные при рН 4,8...7,8. Цель работы – разработка технологического режима гидрофобизации и упрочнения макулатурных видов бумаги и элементарных слоев картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах в присутствии синтетических полимеров на основе синтетических каучуковых латексов и полиаминоамидных соединений. Методология проведения работы состояла в том, что сначала подбирали модельный объект волокнистой суспензии (целлюлозу, которая по фракционному составу и бумагообразующим свойствам моделирует вторичное волокнистое сырье – макулатуру), затем в нее вводили гидрофобизирующие вещества в виде гидродисперсии модифицированной канифоли (укрепленный клей марки ТМ) и дисперсии АКД марки Dumar VP 738 и синтетические полимеры, способные оказывать упрочняющее действие на бумагу и элементарные слои картона, изготовленные из вторичного (макулатурного) сырья. В качестве таких полимерных соединений использовали катионный крахмал марки Hi Cat («Roquette», Франция), полиаминоамидэпихлоргидридную смолу (товарный продукт Melapret PAE/A («Кемиопол», Польша) и новый полимер (получен на кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета), представляющий собой продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином, модифицированный смоляными кислотами, а также стирол-акрилатную дисперсию Acronal 290 D («BASF», Германия). Из полученной бумажной

массы изготавливали образцы бумаги и элементарные слои картона, для которых определяли гидрофобность и прочность в сухом состоянии.

Ключевые слова: макулатура, проклейка, упрочнение, катионный крахмал, полиамидоаминэпихлогидридная смола, синтезированный полиаминоамидный полимер, стирол-акрилатная дисперсии.

Введение

Объем потребления вторичного волокнистого сырья (макулатуры) в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) постоянно возрастает в связи с высокой стоимостью и дефицитом первичного волокнистого сырья (целлюлозы). Из имеющегося перечня макулатурного сырья МС-1А ... МС-13В чаще всего используют макулатуру марок МС-5Б, МС-6 и МС-7Б, из которой изготавливают достаточно широкий ассортимент бумажной и картонной продукции (тароупаковочные и санитарно-гигиенические виды бумаги, коробочный и упаковочный картон и т. д.), отличающийся свойствами и областью применения. Многотоннажными видами бумаги и картона являются такие, которые используют в строительной (для сыпучих материалов), парфюмерно-косметической (коробочный картон) и легкой (тарный картон, гофрированный картон), а также в полиграфической индустрии (газетная и журнальная виды бумаги) [2].

Возникающие технологические трудности, вызванные невысокими бумагообразующими свойствами макулатурного сырья и нестабильным его фракционным составом, диктуют необходимость применения вспомогательных химических веществ, способных придавать клееным видам бумаги и картона требуемую прочность в сухом и во влажном состояниях [1].

Научный и практический интерес представляют данные об эффективности упрочняющего действия разнообразных полимерных соединений (натуральных и синтетических) на бумагу и элементарные слои картона, изготовленные из макулатурного сырья и проклеенные в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

В настоящее время на предприятиях ЦБП широко применяют модифицированный (катионированный) крахмал, а также полиамидоаминэпихлогидридную и меламино- и мочевиноформальдегидную смолы (синтетические полимеры), для гидрофобизации – модифицированную канифоль (проклейка в кислой среде) и димеры алкилкетенов (проклейка в нейтральной и слабощелочной средах). Однако эффективность их действия снижается при замене первичного волокнистого сырья (целлюлозы) на вторичное (макулатуру) [3].

К перспективным способам упрочнения массовых видов бумаги и картона, изготовленных из макулатурного сырья, относятся способы, основанные на правильном подборе и применении веществ функционального назначения. В научной литературе отсутствуют данные о применении в технологии упрочнения в проклеенной макулатурной массе стирол-акрилатной дисперсии

и нового соединения, полученного на кафедре химической переработки древесины БГТУ и представляющего собой продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином (ППАКД), модифицированный канифолью [5].

Методы исследования

Объектами исследования являлись бумажные массы, представляющие дисперсные системы, содержащие целлюлозные (модельный объект) и макулатурные (исследуемый объект) волокна, гидрофобизирующие, упрочняющие и удерживающие вещества, и изготовленные из них образцы бумаги и элементарных слоев картона.

Для моделирования бумагообразующих свойств вторичного волокнистого сырья (макулатуры) МС-5Б, МС-6Б, МС-7Б определены фракционный состав, средневзвешенная длина волокон и водоудерживающая способность волокнистых суспензий из целлюлозы сульфатной из лиственных пород древесины небеленой (ГОСТ 28172–89) (табл. 1) и данной группы макулатуры.

Таблица 1
Бумагообразующие свойства волокнистых суспензий

Количество циклов переработки	Остаток, %, на сите, меш.					Средневзвешенная длина волокон, мм	Водоудерживающая способность, %
	16	30	50	100	>100		
<i>Целлюлоза сульфатная из лиственных пород древесины</i>							
1	0,2	24,5	39,6	16,5	19,2	1,00	189,6
2	0,3	20,1	33,8	21,0	24,2	0,97	161,3
3	0,2	19,3	28,8	25,8	25,9	0,98	154,5
4	0,1	17,1	30,9	25,5	26,4	0,91	150,1
5	0,2	16,1	24,1	31,8	27,8	0,93	148,3
6	0,1	14,6	19,2	36,4	29,7	0,89	143,4
7	0,1	11,6	18,6	37,2	32,5	0,90	136,1
8	0,0	4,5	12,1	42,8	40,6	0,86	134,2
<i>Макулатура марки МС-6Б</i>							
–	0,2	18,5	29,6	25,5	26,2	0,95	151,6

Установлено, что в качестве волокнистого сырья, моделирующего бумагообразующие свойства макулатурных волокон (МС-5Б, МС-6Б, МС-7Б), можно использовать данный вид целлюлозы.

Суть приготовления волокнистой суспензии заключалась в том, что 4%-ую волокнистую суспензию, распущенную в дезинтеграторе марки БМ-3, размалывали в мельнице НДМ-3 комплекта ЛКР-1 до степени помола $(38 \pm 2)^\circ \text{ШР}$ [4].

В кислой среде в качестве гидрофобизирующих веществ для проклейки использовали гидродисперсию модифицированной канифоли, которую получали разбавлением водой 70 %-го укрепленного клея-паты марки ТМ (ТУ РБ 600012243.007–2000) до концентрации 2 %, в нейтральной и слабощелочной средах – водную дисперсию димера алкилкетена АКД, выпускаемую по ТУ РБ 2499-004-88593806–2010 под товарной маркой Dumar VP 738. Для осуществления процесса электролитной коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли ТМ использовали электролит – сульфат алюминия (ГОСТ 12966–85), введением которого в бумажную массу обеспечивали рН 4,8...5,2. Присутствие в бумажной массе димера алкилкетена АКД не требовало использования электролита, при этом рН бумажной массы находился в диапазоне 6,5...7,8.

Для придания проклеенным образцам бумаги и элементарным слоям картона требуемой влагонепроницаемости применяли традиционно используемый катионный крахмал марки Hi Cat («Roquette», Франция), полиамидо-аминэпихлоргидридную смолу (товарный продукт Melapret PAE/A («Кемиопол», Польша) и новый полимер ППАКД [6], а также стирол-акрилатную дисперсию Acgonal 290 D («BASF», Германия).

Для получения бумажной массы, проклеенной в кислой среде (рН 4,8...5,2), в волокнистую суспензию последовательно вводили 2 %-ую гидродисперсию модифицированной канифоли ТМ (расход 0,4 % от а. с. в.), 2 %-й раствор конкретного исследуемого синтетического полимерного соединения (расход увеличивали от 0 до 0,1% от а. с. в.) и 5 %-й раствор электролита (до обеспечения рН 4,8...5,2). Для получения бумажной массы, проклеенной в нейтральной (рН 6,5...7,2) и слабощелочной (рН 7,2...7,5) средах, в волокнистую суспензию последовательно вводили 2 %-ую дисперсию АКД (расход 0,14 % от а. с. в.) и 2 %-й раствор конкретного исследуемого синтетического полимерного соединения (расход увеличивали от 0 до 0,54 % от а. с. в.).

Образцы бумаги массой 80 г/м² готовили на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия) из бумажной массы, представляющей собой дисперсную систему, в которой дисперсной фазой являлись волокна и частицы образовавшихся упрочняющих и проклеивающих комплексов, дисперсионной средой – вода.

Прочность в сухом состоянии исследуемых образцов определяли на вертикальной машине М350-5СТ («Testometric», Англия) по ISO 1924/24, SCAN P67 и TAPPI T494, гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании) – на аппарате Кобба по ГОСТ 12606–82Е.

Результаты исследования и их обсуждение

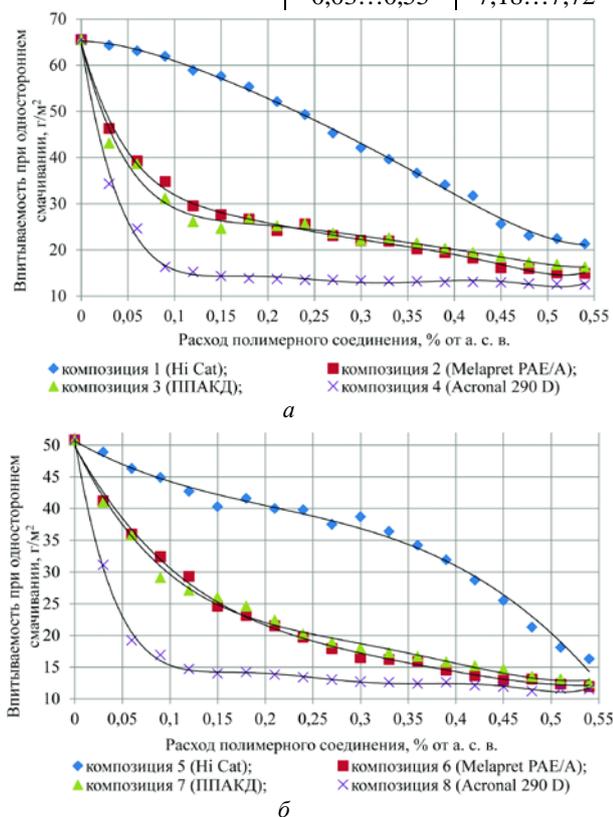
Исследуемые композиции бумажных масс, отличающиеся видом и расходом полимерных соединений (ПС), приведены в табл. 2, свойства образцов бумаги и элементарных слоев картона, полученных из бумажных масс (композиции 1–8), – на рис. 1, 2.

Таблица 2

**Вид и расход полимерного соединения в бумажных массах,
проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах**

Номер композиции бумажной массы	Полимерное соединение	Расход ПС, % от а. с. в.	pH бумажной массы
<i>Получение бумажной массы в кислой среде (pH 4,8...5,2), проклеенной гидродисперсией ТМ в присутствии электролита</i>			
1	Катионный крахмал Hi Cat	0,03...0,55	5,10...5,20
2	Полиамидаминэпихлоргидридная смола Melapret PAE/A	0,03...0,55	4,81...4,84
3	ППАКД	0,03...0,55	5,17...5,20
4	Стирол-акрилатная дисперсия Acronal 290 D	0,03...0,55	5,01...5,14
<i>Получение бумажной массы в нейтральной (pH 6,5...7,2) и слабощелочной (pH 7,3...7,8) средах, проклеенной дисперсией АКД</i>			
5	Катионный крахмал Hi Cat	0,03...0,55	7,12...7,31
6	Полиамидаминэпихлоргидридная смола Melapret PAE/A	0,03...0,55	6,67...6,80
7	ППАКД	0,03...0,55	7,01...7,65
8	Стирол-акрилатная дисперсия Acronal 290 D	0,03...0,55	7,18...7,72

Рис. 1. Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги, проклеенных в кислой (а), нейтральной и слабощелочной (б) средах, в зависимости от вида и расхода полимерного соединения



Как видно из рис. 1, с увеличением расхода полимерных соединений (катионного крахмала марки Hi Cat, полиамидаминэпихлогидридной смолы Melapret PAE/A, ППАКД и стирол-акрилатной дисперсии Acronal 290 D) от 0 до 0,55 % от абс. сухого вещества впитываемость при одностороннем смачивании исследуемых образцов уменьшается от 65,5 до 12,5 г/м², что свидетельствует о повышении гидрофобности образцов бумаги и элементарных слоев картона. Минимальная впитываемость при одностороннем смачивании 14,0...16,0 г/м² достигается для образцов бумаги и элементарных слоев картона, полученных из композиций 4 и 8, содержащих стирол-акрилатную дисперсию Acronal 290 D в количестве 0,12...0,15 % от а. с. в. и проклеенных в кислой (рН 4,8...5,2), нейтральной (рН 6,5...7,2) и слабощелочной (рН 7,3...7,8) средах. При использовании в составе бумажной массы катионного крахмала Hi Cat в количестве 0,51...0,54 % от а. с. в. впитываемость при одностороннем смачивании для исследуемых образцов составила 21,3...22,4 и 16,3...18,1 г/м², проклеенных соответственно в кислой и нейтральной средах.

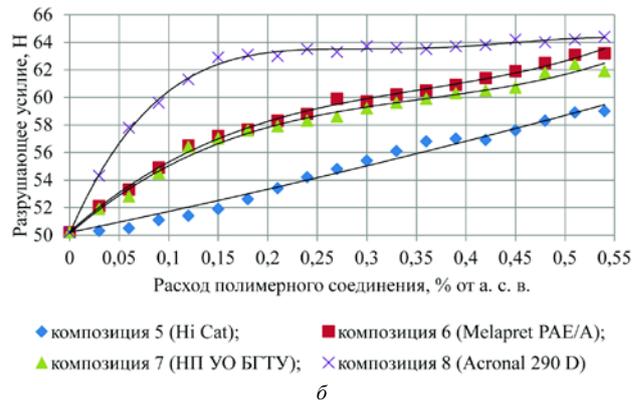
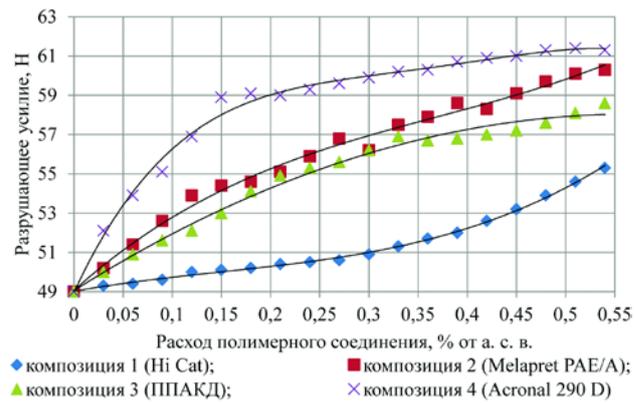


Рис. 2. Разрушающее усилие образцов бумаги, проклеенных в кислой (а), нейтральной и слабощелочной (б) средах, в зависимости от вида и расхода полимерного соединения

Наилучшей гидрофобностью обладают образцы бумаги, полученные из композиций 4 (рН 5,01...5,14) и 8 (рН 7,18...7,72) (присутствует Acronal 290 D) и имеющие впитываемость при одностороннем смачивании не более 14,9 и 14,0 г/м² соответственно.

Аналогичные зависимости получены нами для образцов бумаги и элементарных слоев картона (табл. 2), изготовленных из вторичного (макулатура марок МС-5Б, МС-6Б, МС-7Б) волокнистого сырья вместо первичного (целлюлоза из лиственных пород древесины (ГОСТ 28172–89 и ГОСТ14940–96), что подтверждает правильность выбора модельного волокнистого сырья – целлюлозы из лиственных пород древесины.

Следует отметить, что во всем изученном диапазоне расходов полимерных соединений наблюдается прирост прочности для исследуемых образцов бумаги и элементарных слоев картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Кроме того, эффективность действия всех синтетических полимерных соединений выше, чем при использовании исследуемого природного (крахмал). Наилучший эффект упрочнения исследуемых образцов в сухом состоянии проявляется для композиции 4 (разрушающее усилие 61,3 Н) и 8 (64,4 Н). Установлено, что стирол-акрилатная дисперсия оказывает достаточно высокое упрочняющее и гидрофобизирующее действие на образцы бумаги и элементарных слоев картона, изготовленные из макулатурного сырья.

Выводы

1. Для компенсации потери прочности бумаги, изготовленной из вторичного (макулатура) волокнистого сырья вместо первичного (целлюлоза), целесообразно использовать стирол-акрилатную дисперсию (расход 0,12...0,15 % от а. с. в.) при проклейке как в кислой, так и в нейтральной и слабощелочной средах. При этом прочность в сухом состоянии (разрушающее усилие) и гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании) образцов бумаги и элементарных слоев картона находятся в пределах 56,9...62,3 Н и 14,0...15,2 г/м² соответственно.

2. Разработанный технологический режим упрочнения бумаги и элементарных слоев картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах, основан на последовательном введении в волокнистую суспензию стирол-акрилатной дисперсии марки Acronal 290 D (расход 0,12 % от а. с. в.), АКД марки «Dumar VP 738» (расход 0,11 % от а. с. в.) и катионного полиэлектролита марки «Lycrid P48» (расход 0,05 % от а. с. в.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников В.Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций. Минск: БГТУ, 2004. 274 с.

2. Кулешов А.В. Осипов А.С. Влияние цикличности использования макулатурного волокна на бумагообразующие свойства // Лесн. журн. 2008. № 4. С. 132–139. (Изв. высш. учеб. заведений).

3. Осипов П.В. Совершенствование производства продукции со свойствами влапопрочности // Наука и технология. 2012. № 7. С. 56–59.

4. Черная Н.В., Жолнерович Н.В. Технология бумаги и картона: метод. указания к лабораторным работам. Минск: БГТУ, 2006. 56 с.

5. Черная Н.В., Колесников В.Л., Жолнерович Н.В. Технология производства бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2013. 435 с.

6. Флейшер В.Л. Получение импортзамещающего азотсодержащего полимера с упрочняющим действием на макулатурные виды бумаги и картона // Материалы. Технология. Инструменты. 2014. №1. С. 87–89.

Поступила 15.12.14

UDC 676.12

Reinforcement of Scrap Paper and Recycled Cardboard Sized in Acidic, Neutral and Weakly Alkaline Media

S.A. Gordeyko, Postgraduate Student

N.V. Chernaya, Doctor of Engineering, Professor

E.P. Shishakov, Candidate of Engineering

Belarusian State Technological University, Sverdlova st., 13, block A, Minsk, 220050, Belarus; e-mail: svetastar1988@mail.ru

The paper is devoted to the study of the strengthening connections effect, based on synthetic rubber latex and polyaminoamide compounds in the sizing in acidic (pH 4.8–5.2), neutral (pH 6.5–7.2) and weakly alkaline (pH 7.3–7.8) media, on the hydrophobicity and strength of the paper samples. Now the polyamideamine-epichlorohydrin (Melapret PAE/A, Maresin, etc.), melamine-formaldehyde and urea-formaldehyde resins are applied to reinforce the paper and cardboard to be resistant in dry and wet conditions. The resins are introduced into the pulp containing natural and synthetic sizing agents with hydrophobic properties in acidic, neutral and weakly alkaline media. A variety of natural sizing agents in the form of modified resins hydrodispersions are used for fiber suspension sizing in acidic and neutral media, and synthetic – in neutral and weakly alkaline media. The processes of sizing and hardening are competing. Therefore, the studies of the synthetic polymers with a strengthening effect on the sized paper and cardboard produced at pH 4.8–7.8 are of special scientific and practical interests. The mission of the paper is the developing of a technological mode of water-repellency treatment and the reinforcement of scrap paper and basic layers of cardboard in acidic, neutral and weakly alkaline media in the presence of synthetic polymers based on the synthetic rubber latex and polyaminoamide compounds. We started with a selection of fiber suspension model (pulp, simulating the secondary fibrous raw material – waste paper by its fractional composition and papermaking properties), and then we administered the hydrophobic agents such as the modified resins hydrodispersion (a reinforced size of TM brand) and AKD dispersions of Dymar VP 738 brand and synthetic polymers providing a strengthening effect on the basic paper and cardboard layers manufactured from the secondary (waste paper) raw materials. As the polymer compounds we used a cationic

starch of Hi Cat brand (“Roquette”, France), polyamideamine-epichlorohydrin resin (Melapret PAE/A (“Kemiopol”, Poland)) and a new polymer obtained at the Department of chemical processing of wood of Belarusian State Technological University – the polycondensate of hexandioic acid with diethylenetriamine, modified by rosin acids, and styrene-acrylate dispersion Acronal 290 D (“BASF”, Germany). From the resulting pulp the paper samples and basic cardboard layers were prepared, and dry hydrophobicity and strength were determined.

Keywords: waste paper, paper sizing, reinforcement, cationic starch, polyamideamine-epichlorohydrin resin, synthesized polyaminoamide polymer, styrene-acrylate dispersion.

REFERENCES

1. Kolesnikov V.L. *Bumaga i karton iz voloknisto-polimernykh kompozitsiy* [Paper and Board Produced from Fibrous and Polymeric Furnishing]. Minsk, 2004. 274 p.
2. Kuleshov A.V., Osipov A.S. Vliyanie tsiklichnosti ispol'zovaniya makulturnogo volokna na bumagoobrazuyushchie svoystva [Effect of Cyclical Use of Recycled Fiber on the Paper-Forming Properties]. *Lesnoy zhurnal*, 2008, no. 4, pp. 132–139.
3. Osipov P.V. Sovershenstvovanie proizvodstva produktsii so svoystvami vlagoprochnosti [Rationalization of Production of Wet-Strength Properties]. *Nauka i tekhnologiya*, 2012, no. 7, pp. 56–59.
4. Chernaya N.V., Zholnerovich N.V. *Tekhnologiya bumagi i kartona: metod. ukazaniya k laboratornym rabotam* [Technology of Paper and Paperboard: Laboratory Operations Manual]. Minsk, 2006. 56 p.
5. Chernaya N.V., Kolesnikov V.L., Zholnerovich N.V. *Tekhnologiya proizvodstva bumagi i kartona* [Technology of Paper and Board Industry]. Minsk, 2013. 435 p.
6. Fleysler V.L. Poluchenie importzameshchayushchego azotsoderzhashchego polimera s uprochnyayushchim deystviem na makulturnye vidy bumagi i kartona [Preparation of Import Substitution Nitrogenated Polymer with Reinforcement on Scrap Paper and Cardboard]. *Materialy. Tekhnologiya. Instrumenty*, 2014, no. 1, pp. 87–89.

Received on December 15, 2014

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2015.5.165
