

УДК 542.951.1:676.038.2

**В. Л. Флейшер**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ),  
**Д. С. Макарова**, магистрант (БГТУ); **С. А. Гордейко**, аспирант (БГТУ);  
**А. В. Гермась**, инженер (БГТУ)

### СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АМИДОВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ МАКУЛАТУРНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Упрочняющее действие на макулатурные виды бумаги оказывает азотсодержащий полимер на основе амидов смоляных кислот. Разработанные условия модификации смоляных кислот и поликонденсации адипиновой кислоты с полиамином позволяют получить полимер с кислотным числом 20–30 мг КОН/г и неограниченно смешиваемый с водой. Полученный полимер по своим физико-химическим свойствам и упрочняющему действию не уступает лучшему импортному аналогу Melapret PAE/A.

Strengthening effect on the kinds of junk paper provides nitrogen poly-measures based on amides of resin acids. Conditions developed modification of resin acids and polycondensation of adipic acid with a polyamine allow to obtain a polymer with an acid number of 20–30 mg KOH/g and infinitely miscible with water. The resulting polymer of the physico-chemical properties and hardening effect is not inferior to the best imported counterpart Melapret PAE/A.

**Введение.** Целлюлозно-бумажная промышленность на современном этапе характеризуется ростом потребления вторичных полуфабрикатов для изготовления бумаги и картона, что позволяет значительно снизить материальные и энергетические затраты, а также утилизировать некоторые отходы производства и потребления.

Известно, что вторичные волокна имеют сниженные бумагообразующие свойства, причем это снижение прогрессирует в результате цикличности использования макулатуры. Основными причинами снижения показателей прочности являются ороговение поверхностных слоев волокна в процессе контактной сушки, термодеструкция полисахаридов, деструкция волокон в процессе роспуска и размола, а также присутствие включений неволоконного характера, обусловленных интенсивным использованием различного рода вспомогательных химических веществ [1]. Вследствие этого упрочнение макулатурных видов бумаги и картона является актуальной проблемой, стоящей перед целлюлозно-бумажной промышленностью Республики Беларусь. Наиболее эффективным способом решения указанной проблемы является применение в композиции бумаги и картона полимерных упрочняющих добавок. В качестве таких веществ в технологии бумаги широко используются самые разнообразные высокомолекулярные соединения (природного происхождения и синтетические). В нашей стране для производства бумаги и картона используются импортные упрочняющие добавки, которые имеют высокую стоимость, поэтому актуальным является вопрос о разработке данных добавок на территории нашей страны.

Современный рынок представлен широким спектром упрочняющих веществ на основе со-

полимеров акриламида, полиаминов и полиамидов модифицированных эпихлоргидринов и др. Однако даже при незначительных расходах таких функциональных добавок материальные затраты на их применение в композиции бумаги для достижения требуемого комплекса физико-механических свойств весьма велики.

**Основная часть.** Цель работы – разработать методику и условия синтеза нового азотсодержащего полимера на основе амидов смоляных кислот и продукта поликонденсации полиамина с адипиновой кислотой, применение которого позволит компенсировать потерю прочности бумаги и картона при изготовлении их на основе вторичного волокнистого сырья.

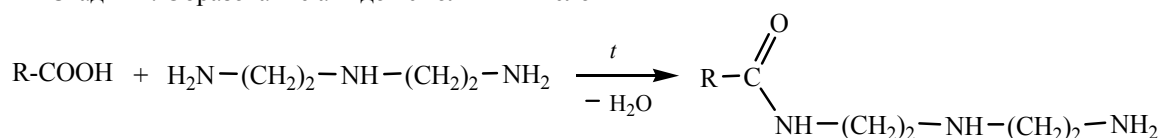
Высокомолекулярные соединения для упрочнения бумаги и картона должны иметь относительно высокую молекулярную массу, содержать амидо- и аминогруппы, способные образовывать водородную связь с гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, а также обладать хорошей растворимостью в воде.

На основании этого нами была разработана методика синтеза новых азотсодержащих полимеров на основе амидов смоляных кислот.

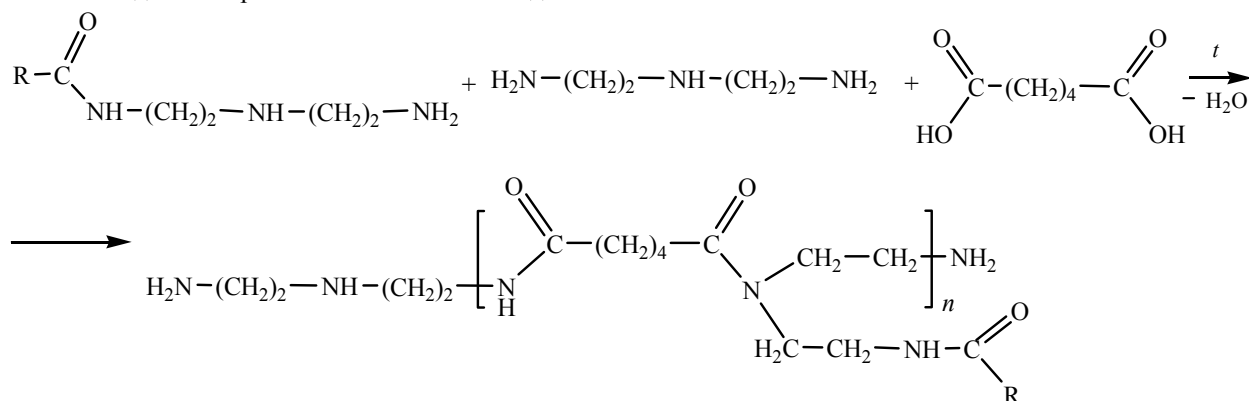
В качестве сырья для получения нового азотсодержащего полимера применяли смоляные кислоты (абиеиновую, дегидроабиеиновую кислоты или их смесь – живичную и талловую канифоли), полиамин (диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетраамин (ТЭТА)), адипиновую кислоту. Контроль за ходом получения азотсодержащего полимера на каждой стадии синтеза осуществляли по кислотному числу.

Химизм стадий образования азотсодержащего полимера на основе амидов смоляных кислот представлен на рисунке.

## Стадия 1. Образование амидов смоляных кислот



## Стадия 2. Образование полиаминоамидов смоляных кислот



где R – остаток смоляной кислоты

Химизм стадий образования азотсодержащего полимера на основе амидов смоляных кислот

Синтез нового азотсодержащего полимера осуществляли в 2 стадии.

Стадия 1. В трехгорлую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина – Старка, помещали навеску смоляных кислот и приливали 1/3 часть от необходимого для синтеза количества полиамина при мольном соотношении полиамин : смоляная кислота, равном 1,0 : (0,05–0,15). Затем при постоянном перемешивании нагревали реакцию смесь до температуры 170–190°C. Смесь выдерживали при постоянном перемешивании до кислотного числа 20–30 мг КОН/г. В этих условиях проходило наиболее полное взаимодействие полиамина и смоляной кислоты с образованием однозамещенных аминоамидов.

Стадия 2. К полученному амиду смоляной кислоты, образованному на 1 стадии, добавляли оставшееся количество полиамина и эквимолярное количество адипиновой кислоты, обеспечивающей образование конечного продукта высокомолекулярной, водорастворимой полиамидной смолы, обладающей улучшенными упрочняющим и гидрофобными действием. Продолжительность второй стадии конденсации составляло около 2,0 ч при температуре 160–200°C.

Синтез осуществляли при постоянном перемешивании при температуре 210°C, определяя через каждые 0,5 ч кислотное число реакционной массы. После достижения кислотного числа (20 ± 5) мг КОН/г температуру реакционной массы снижали до 85–95°C и добавляли расчетное количество воды, подогретой до температуры 90°C.

По данной методике был получен ряд азотсодержащих полимеров, условия синтеза которых приведены в табл. 1. Синтезированные азотсодержащие полимеры представляли собой вещества светло-коричневого цвета, неограниченно смешивающиеся с водой.

Можно предположить, что имеющееся в составе азотсодержащего полимера большое количество реакционноспособных амидо- и аминогрупп будет способствовать связеобразованию волокно-к-волокну, за счет образования дополнительных водородных связей между амидными группами полимера и гидроксильными группами макромолекул целлюлозных волокон, а присутствие остатков смоляных кислот – гидрофобизации бумажного полотна.

Образцы бумаги и элементарных слоев картона получали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (фирма Ernst Haage, Германия).

Подготовку волокнистой суспензии осуществляли следующим образом. Готовили 1%-ную волокнистую суспензию путем роспуска и размолы модельной целлюлозы. Роспуск целлюлозы осуществляли в дезинтеграторе марки БМ-3, куда последовательно помещали 1500 см<sup>3</sup> воды и 22 г абсолютно сухого вещества (а. с. в.). Продолжительность процесса роспуска составляла 7–8 мин. После этого распущенную массу переносили в ванну лабораторного ролла, в которой производили ее размол до степени помола 30–40°ШР. После завершения процесса размолы отбирали пробу волокнистой суспензии для изготовления образцов бумаги и элементарных слоев картона массой 80 г/м<sup>2</sup>.

Таблица 1

## Условия получения азотсодержащих полимеров на основе амидов смоляных кислот

Номер образца полимера	Соотношение реагентов, моль			Вид полиамины	Вид смоляной кислоты	Продолжительность реакции, ч		Температура реакции, °С	
	полиамин	адипиновая кислота	смоляная кислота			1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия
1	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	АК	2,0	2,0	180	190
2	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ДАК	2,0	2,0	180	190
3	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ЖК	2,0	2,0	180	160
4	1,0	0,95	0,12	ТЭТА	АК	2,0	2,0	190	170
5	1,0	0,90	0,05	ДЭТА	ЖК	2,0	2,0	190	200
6	1,0	1,1	0,15	ТЭТА	ЖК	2,0	2,0	170	200
7	1,0	1,0	0,10	ТЭТА	ТК	1,5	2,0	170	190
8	1,0	1,0	0,10	ДЭТА	ТК	2,5	2,0	190	180

Примечание: ДЭТА – диэтилентриамин, ТЭТА – триэтилентетрамин, АК – абиетиновая кислота, ДАК – дегидроабиетиновая кислота, ЖК – живичная канифоль, ТК – талловая канифоль.

Таблица 2

## Свойства азотсодержащих полимеров и образцов бумаги

Номер образца полимера	Свойства полимеров		Свойства образцов бумаги		
	условная вязкость, с	расход полиамидной смолы, %	разрывная длина, м	степень проклейки по штриховому методу, мм	влагопрочность, %
1	70	0,2	5050	2,2	8,4
2	60	0,2	4850	2,4	7,2
3	100	0,2	4900	2,2	6,1
4	43	0,2	4800	2,2	5,5
5	65	0,2	4700	2,2	5,0
6	110	0,2	4750	2,2	5,8
7	70	0,2	4900	2,4	6,5
8	75	0,2	4850	2,2	6,5
Melapret	120	0,2	4650	2,0	4,8

Упрочняющее действие разработанного азотсодержащего полимера сравнивали с действием импортной функциональной добавкой Melapret PAE/A, представляющей собой полиамидоамин эпихлоргидриновой смолы и широко применяемый на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и за рубежом. Для этого у опытных образцов и образцов сравнения определяли разрывную длину, степень проклейки по штриховому методу и влагопрочность. Свойства азотсодержащего полимера и образцов бумаги представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что образцы бумаги, изготовленные с применением разработанного нами полимера на основе амидов смоляных кислот, по сравнению с импортным аналогом Melapret PAE/A, имеют более высокие показатели влагопрочности. Другие показатели качества, такие как разрывная длина и степень проклейки по штриховому методу, имеют сопоставимые

значения при расходах азотсодержащего полимера 2,0% от массы а. с. в.

**Заключение.** Упрочняющее действие на макулатурные виды бумаги оказывает азотсодержащий полимер на основе амидов смоляных кислот. Показано, что разработанные режимы модификации смоляных кислот и поликонденсации адипиновой кислоты с полиамином позволяют получить полимер с кислотным числом 20–30 мг КОН/г, неограниченно смешиваемый с водой. Полученный полимер по своим физико-химическим свойствам и упрочняющему действию не уступает лучшему импортному аналогу Melapret PAE/A.

## Литература

1. Смолин А. С. О развитии технологии бумаги и картона // Лесн. журн. 2013. № 2. С. 32–38.

Поступила 25.02.2014