

УДК 676.2 : 542.06

В. Л. Флейшер<sup>1</sup>, доц., канд. техн. наук [v\\_fleisher@list.ru](mailto:v_fleisher@list.ru);

М. В. Андрюхова<sup>1</sup>, асп. [m\\_and\\_arina@mail.ru](mailto:m_and_arina@mail.ru);

Н.И. Богданович<sup>2</sup>, проф., д-р техн. наук

(<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск; <sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Архангельск)

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА**

Проблема придания бумаге и картону гидрофобных и прочностных свойств не теряет своей значимости ввиду того, что наблюдается постоянный рост объемов потребляемой макулатуры как исходного сырья в технологии бумаги и картона.

Для придания бумаге (картону) необходимой степени гидрофобности (водостойкости) применяют гидрофобизирующие проклеивающие вещества, которые, в свою очередь, несколько снижают механическую прочность сухой бумаги (картона). С целью повышения механической прочности бумаги (картона) в сухом и влажном состояниях используют связующие проклеивающие материалы (гидрофильные органические коллоиды), которые имеют сродство к целлюлозному волокну и поэтому связывают между собой волокна, повышая прочность бумаги (картона). Не обладая гидрофобными свойствами, они не могут заменить гидрофобизирующие вещества при проклейке бумаги (картона) с целью получения необходимой водостойкости.

На сегодняшний день основными веществами, используемыми в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) для придания необходимой степени гидрофобности, являются материалы на основе канифольных продуктов и синтетические проклеивающие материалы.

С целью увеличения сил связи между волокнами и компенсации снижения прочности бумаги при введении наполнителей и/или добавлении макулатуры, а также, когда необходимо увеличить прочность на разрыв и другие прочностные свойства бумаги, в том числе и влагопрочность, химическими средствами, а не механически с помощью процесса размола, применяют связующие вещества. При введении в массу они, как правило, улучшают проклейку бумаги канифольным клеем, делают ее более надежной и стабильной, не исчезающей при хранении. Одновременно, в случае катионного характера они могут повысить удержание мелкого волокна и других компонентов бумажной массы [1].

Процесс связеобразования в бумажном производстве во многом определяется применением различных натуральных и синтетических связующих. Обычно эффективно их совместное применение.

Одним из старейших и наиболее распространенных вспомогательных веществ, используемых в производстве бумаги и картона, является крахмал, причем как самостоятельно, так и в сочетаниях с натуральными и синтетическими полимерами (например, ПАА) и упрочняющими добавками [2].

Использование макулатуры в качестве волокнистого сырья приводит к необходимости увеличения расходов вспомогательных веществ (гидрофобизирующих и упрочняющих), что, в свою очередь, влияет на экономические показатели и технологичность процесса. Поэтому представляет научный и практический интерес получение полимера с бифункциональными свойствами, способного повысить прочностные и гидрофобные свойства бумажно-картонной продукции.

Как ранее уже указывалось, проклеивающие материалы на основе смоляных кислот и их производных широко используются с целью придания бумаге и картону гидрофобных свойств.

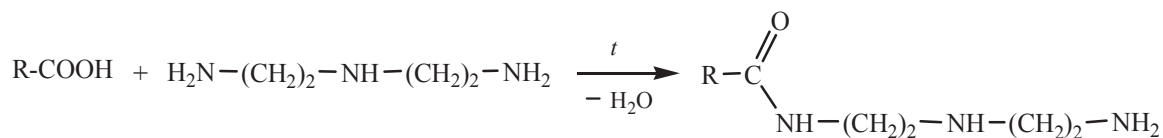
Таким образом, продукты модификации смоляных кислот аминами (амиды) могут способствовать удержанию гидрофобных остатков на волокне при проклейке в массе за счет образования водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и амидными группами амидов смоляных кислот.

На основании анализа литературы можно предположить, что полимеры, синтезированные путем взаимодействия дикарбоновой кислоты (фумаровой, адипиновой, янтарной, малеиновой, малоновой) с триэтилентетрамином (ТЭТА), диэтилентриамином (ДЭТА), за счет наличия в их структуре amino- и амидогрупп, способны образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы и положительно влиять на влагопрочность и механические свойства бумаги.

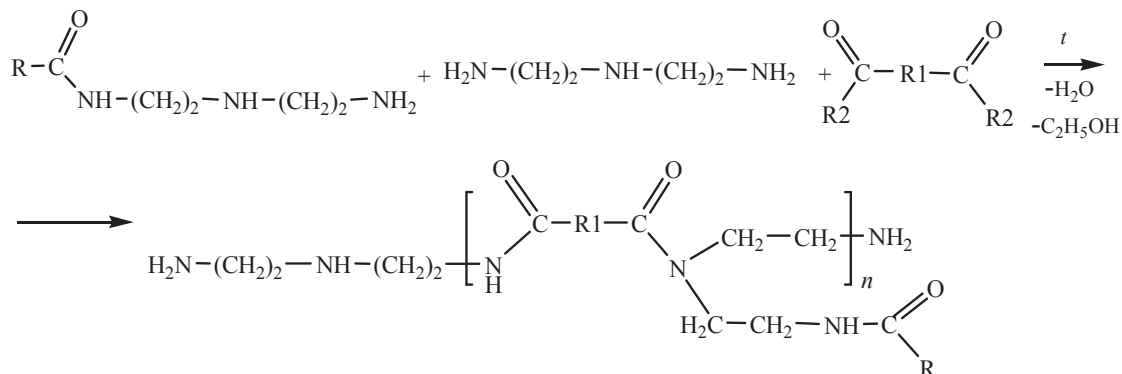
Ранее [3] нами было доказано упрочняющее действие на образцы бумаги азотсодержащих полимеров, синтезированных на основе живичной сосновой канифоли, диэтилентриамин и адипиновой (или фумаровой) кислоты.

Продолжая исследования в области синтеза азотсодержащих соединений и применения их в технологии бумаги и картона как упрочняющих и гидрофобизирующих веществ, нами были получены новые азотсодержащие полимеры на основе адипиновой, янтарной, малоновой и малеиновой кислот и диэтилентриамин (ДЭТА), модифицированных амидами смоляных кислот талловой канифоли.

## 1. Образование аминоамидов смоляных кислот с ДЭТА.



## 2. Образование полиаминоамидов смоляных кислот



где R – остаток смоляной кислоты; R1: 1. (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; 2. (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3. CH<sub>2</sub>; 4. CH = CH; R2 :1, 2. OH; 3, 4. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В качестве исходных компонентов использовали смесь смоляных кислот в виде талловой канифоли (ТК), ДЭТА (98%), адипиновую кислоту, янтарную кислоту, диэтиловые эфиры малоновой и малеиновой кислот.

Стадия 1. В трехгорлую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженную перемешивающим устройством, термометром, ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником, помещали навеску ТК, нагревали, и в расплавленную канифоль приливали 1/3 часть от необходимого для синтеза количества ДЭТА при мольном соотношении канифоль : ДЭТА, равном 0,1 : 1,2. Затем при постоянном перемешивании нагревали реакционную смесь до температуры 190°С и выдерживали 4ч.

Стадия 2. К полученным амидам смоляных кислот добавляли оставшееся количество ДЭТА (2/3 от рассчитанного количества), интенсивно перемешивали. Затем добавляли эквимолярное количество дикарбоновой кислоты или диэтилового эфира, обеспечивающее образование конечного продукта. Янтарную кислоту (или эфир) добавляли в предварительно охлажденную до 150–160°С реакционную массу постепенно, т. к. процесс сопровождается интенсивным выделением паров воды. После добавления всего количества кислоты (или эфира) реакционную массу нагревали до 170–190°С и выдерживали при этой температуре для достижения кислотного числа 20–30 мг КОН/г. Продолжительность стадии поликонденсации – 2,5–3,0 ч.

По данной методике был получен ряд полимеров, условия синтеза и свойства которых приведены в таблице 1. Синтезированные полимеры представляют собой растворимые в воде твёрдые вещества от светло-коричневого до тёмно-коричневого цвета.

Для определения наличия функциональных групп использовали ИК-спектроскопию (IN10 Nicolet (USA, ThermoScientific) с приставкой НПВО с кристаллом Ge; разрешение –  $8\text{ см}^{-1}$ , 64-кратное сканирование в диапазоне частот  $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$ ). Присутствующие в ИК-спектре полосы поглощения при длинах волн  $1637\text{--}1640$ ,  $1546\text{--}1551\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям группы C=O во вторичном амиде, а широкая полоса при  $3271\text{--}3273\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии вторичной аминогруппы в ДЭТА. В ИК-спектре образца полимера с использованием диэтилового эфира малеиновой кислоты отсутствуют полосы поглощения, характерные для ангидридной группы малеопимаровой кислоты, которая может образоваться в результате взаимодействия левопимаровой кислоты талловой канифоли и диэтилового эфира малеиновой кислоты по реакции Дильса–Альдера. Полосы поглощения при длинах волн  $1407,8$  и  $698,6\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии *цис*-кратной связи в образце полимера.

**Таблица 1 – Условия получения и кислотное число азотсодержащих полимеров на основе аминокрилатов смоляных кислот**

Соотношение реагентов, моль			Вид дикарбоновой кислоты /эфира	Продолжительность реакции, ч		Температура реакции, °С		КЧ, мг КОН/г
полиамин (ДЭТА)	дикарбоновая кислота/эфир	смоляная кислота (ТК)		1 стадия	2 стадия	1 стадия	2 стадия	
1,2	1,2	0,1	адипиновая к-та	4,0	3,0	190	180	18,0
1,2	1,2	0,1	янтарная к-та	4,0	3,0	190	190	26,8
1,2	1,2	0,1	диэтиловый эфир малоновой к-ты	4,0	2,0	190	170	31,0
1,2	1,2	0,1	диэтиловый эфир малеиновой к-ты	4,0	2,5	190	170	44,0

Учитывая результаты исследований, представленные в [1], и структуру синтезированных полимеров, можно предположить их упрочняющее действие на бумагу и картон, что обусловлено образованием дополнительных водородных связей между гидроксильными группами макромолекул целлюлозы и амино- и амидогруппами полимера, и гидрофобизирующее действие за счёт наличия в структуре полимера остатков смоляных кислот. Все полученные новые полимеры находятся на испытании их гидрофобизирующей и упрочняющей способности.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – Изд. 2-е, переработ. – М.: Лесная промышленность, 1970. – 696 с.
- 2 Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: уч. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – С-Пб, 2013. – 151 с.
- 3 Гордейко, С. А. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.]. // Труды БГТУ. 2013. №4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 165–168.

УДК 676.038.2:676.22: 676.23

А.А. Пенкин<sup>1</sup>, доц., канд. техн. наук [tov@belstu.by](mailto:tov@belstu.by);  
В.И. Темрук<sup>2</sup>, нач. лаборатории спец. материалов, канд. техн. наук;  
А.Н. Кашин<sup>3</sup>, зам. гл. инженера;  
Т.В. Соловьева<sup>1</sup>, проф., д-р техн. наук  
(<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск; <sup>2</sup>ГНУ «Институт общей и общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск; <sup>3</sup>УП «Бумажная фабрика» Гознака, г. Борисов)

### **ВТОРИЧНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПИСЧЕ-ПЕЧАТНЫХ ВИДОВ БУМАГИ**

Вторичные волокнистые полуфабрикаты (макулатура) являются одним из наиболее массовых видов волокнистого сырья для производства различных марок бумаги и картона. Так, согласно данным Рёугу в 2014 г. [1] доля макулатуры составляла 56 % от мирового объема потребления всех волокнистых полуфабрикатов. При этом макулатура находит все более широкое применение не только в производстве разнообразных упаковочных видов бумаги и картона, газетной бумаги, но и в секторе более высококачественных графических видов бумаги, к которым относятся бумаги для письма и печати [2]. В производстве последних в мировой практике используют, как правило, сложные системы подготовки макулатурной массы, включающие операции по облагораживанию – удалению печатной краски или деинкинга и отбеливанию [2, 3].

На предприятиях Республике Беларусь, выпускающих писче-печатные виды бумаги, в частности на УП «Бумажная фабрика» Гознака, ввиду сравнительно небольшой установленной мощности технологической линии по переработке макулатуры и мощности предприятия в целом, деинкинг и отбеливание макулатурной массы экономически нецелесообразны и не применяются. В данном случае практикуется использование высококачественной макулатуры группы А марок МС-1, МС-2, которые, однако, являются относительно дорого-