

УДК 676.22

Е.П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
В.В. Коваль, асс., магистр техн. наук
Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

Крахмал является одним из самых распространенных природных соединений. Он содержится во многих растениях. Промышленным источником получения крахмалов служат зерно злаковых растений, а также клубни растений. Основными культурами являются: картофель, кукуруза, рис, сорго, пшеница и некоторые другие.

Природные (нативные) крахмалы отличаются степенью полимеризации и характером связей α -D-глюкопиранозных единиц. Полисахариды крахмала делятся на две главные фракции: амилозу и амилопектин. Амилоза – линейный полимер со средней молекулярной массой 30–160 тыс. единиц. Амилопектин – разветвленный полисахарид со средней массой 100 тыс. – 10 млн. единиц.

Относительное содержание амилозы и амилопектина в нативном крахмале зависит от вида растений, условий их выращивания, а также от сортовых особенностей. В среднем нативный крахмал содержит 15–25% амилозы и 75–85% амилопектина. Физические и химические свойства фракций крахмала отличаются.

Природный крахмал наряду с положительными свойствами имеет и некоторые отрицательные. Для улучшения потребительских свойств проводят модификацию крахмала. Предложены разнообразные способы модификации крахмала: гидролиз, окисление, химическая модификация.

Катионированные крахмалы – модифицированные природные крахмалы, содержащие амино- или амидогруппы. В качестве катионирующих агентов предложены различные реагенты: акриламид, 5,6-эпокси-1- trimетиламмоний-3-оксагексан, полидиметилдиаллиламмонийхлорид, аминоальдегидные олигомеры, trimетиламмоний хлорид и другие реагенты. Наибольшее применение находят низкомолекулярные реагенты, содержащие четвертичный атом азота: 3-хлор-2-гидроксипропилtrimетил-аммонийхлорид, 2,3-эпоксипропилtrimетиламмонийхлорид или глицидилпропилtrimетиламмонийхлорид.

Реакция катионирования протекает в щелочной среде, которая создается оксидом или гидроксидом щелочного или щелочноземельного металла (натрия, калия, кальция).

Элементарные звенья крахмала содержат от 1 (амилопектин) до 3 (амилоза) свободных гидроксильных групп, что определяет его способность вступать в химические реакции и присоединять азотсодержащие соединения.

Реакция катионирования проходит по схеме

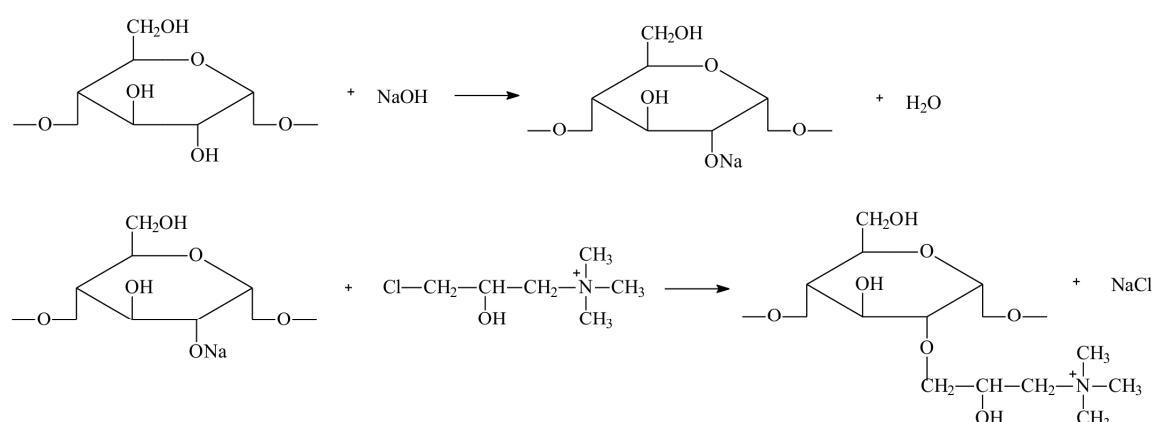


Рисунок 1 – Реакция катионирования крахмала

Максимально возможная степень замещения катионированного крахмала составляет 2,80–3,00. Степень замещения промышленных катионированных крахмалов составляет 0,03–0,07, т. е. на 100 элементарных звеньев приходится 3–7 катионных групп.

Наряду с основной реакцией катионирования протекает также и побочные реакции.

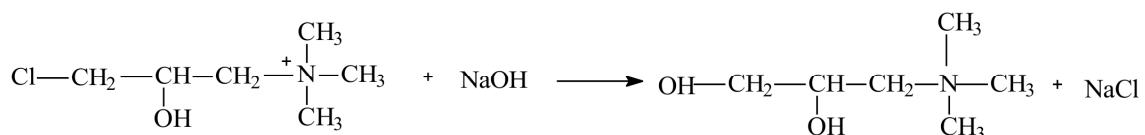


Рисунок 2 – Основная побочная реакция при катионировании

Протекание основных и побочных реакций приводит к увеличению влажности и зольности товарного продукта.

Технологический процесс катионирования можно проводить в суспензии или растворе «мокрым» способом и экструзионным «половсухим» и «сухим» способом. Полученный катионный крахмал содержит избыточную свободную щелочь, которую при необходимости нейтрализуют лимонной, уксусной или другой слабой кислотой.

Катионные крахмалы находят применение в строительстве, при очистке сточной и питьевой воды, при бурении скважин в нефте- и газодобыче. Наиболее эффективно применение катионных крахмалов в целлюлозно-бумажной промышленности.

В настоящее время на рынке ЕАЭС присутствуют катионные крахмалы ряда зарубежных и отечественных производителей («Hi-Cat», Франция; «ECA-CS», Швеция; «Mylbond-143», Голландия; «Б-140», РФ и др.).

С 2014 года производство катионированного крахмала марки «МК-1» организовано на ООО «Ютанол» (г. Могилев).

Катионный крахмал имеет положительный заряд макромолекулы, что обеспечивает его электростатическое взаимодействие и удержание на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Для снижения водопоглощения бумаги применяют проклеивающие вещества: димеры алкилкетенов или канифольные клея, полученные на основе талловой или живичной канифоли. В качестве проклеивающих веществ также может использоваться талловое масло – побочный продукт сульфатной варки целлюлозы.

Большое разнообразие исходного сырья (кукурузный, картофельный и другие крахмалы), щелочного катализатора (NaOH , CaO , Ca(OH)_2 и др.), реагентов и возможных наполнителей (аэросил, бентонит, тальк) предполагает возможность получения катионированных крахмалов с разными свойствами.

В настоящей работе изучены пять видов крахмалов: № 1 – импортный крахмал марки «Hi-Cat C323A» (Франция), № 2 – производитель ООО «Ютанол» (картофельный крахмал, катализатор – CaO), № 3 – ООО «Ютанол» (картофельный крахмал, катализатор – NaOH), № 4 – ООО «Ютанол» (кукурузный крахмал, катализатор – CaO , модификатор – аэросил), № 5 – ООО «Ютанол» (кукурузный крахмал, катализатор – NaOH , модификатор – аэросил).

Указанные крахмалы имели влажность 13,6–24,9% и зольность 2,1–4,9%. Для сравнения: влажность нативного картофельного крахмала 18–20%, кукурузного – 13–16%, зольность – 0,1–0,2%.

Различный состав катионных крахмалов определяет и различные технологические свойства этих крахмалов: вязкость, кислотность, адсорбционную способность.

При выборе наилучших видов крахмалов были предложено три варианта введения крахмала в волокнистую суспензию.

Результаты введения крахмала в волокнистую суспензию по различным вариантам представлены на рисунках 3 и 4.

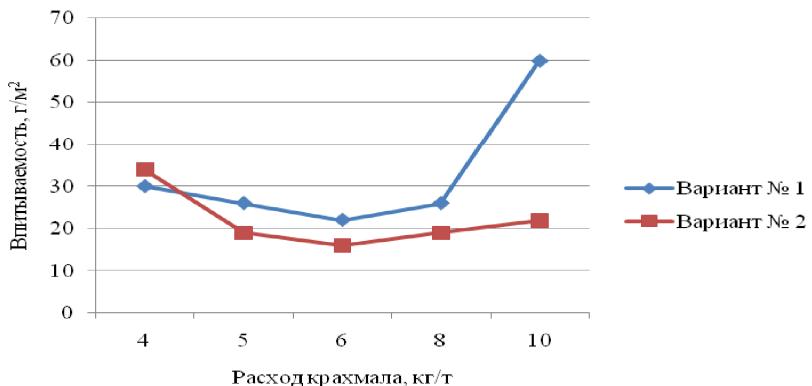


Рисунок 3 – Влияние расхода крахмала на впитываемость бумаги

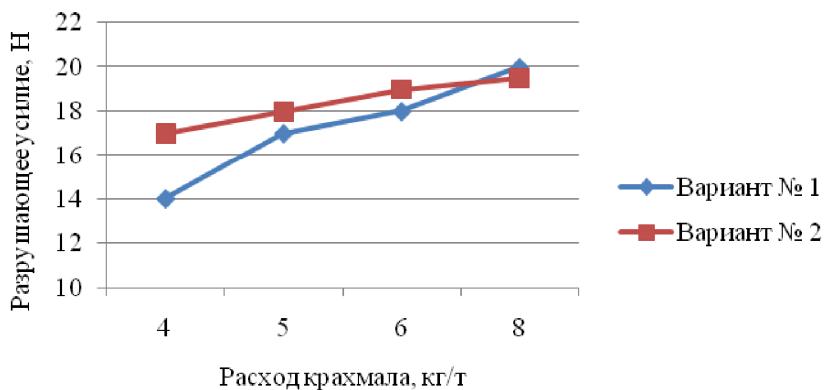


Рисунок 4 – Влияние расхода крахмала на разрушающее усилие бумаги

На основе полученных результатов можно заключить, что лучшими свойствами обладает крахмал № 4. Этот вариант в дальнейшем был предложен для промышленного производства.

Катионный крахмал отлично стабилизирует проклеивающие дисперсии на основе димеровалкилкетенов, живичной, талловой и модифицированной канифоли и таллового масла. Весьма перспективным проклеивающим реагентом является частично омыленное талловое масло, стабилизированное катионным крахмалом.

Промышленные испытания новых видов катионированных крахмалов, изготовленных на промышленном оборудовании ОАО «Ютанол», проводились на ОАО «Бумажная фабрика «Спартак» (г. Шклов, Могилевская обл.) в 2017 – 2018 гг.

За весь период испытаний выпущено 1200 т бумаги. Средний расход крахмала составил 6,0 кг на 1 тонну бумаги, клея АКД – 4,0 кг/т.

За время испытаний достигнуто снижение расхода катионного крахмала на 22 % от установленной нормы и клея АКД на 20 % от ус-

тановленной нормы без снижения качества бумаги. Произведенная бумага полностью соответствовала требованиям ГОСТ 7377-85 марка Б-2 и Б-1.

Таким образом, катионный крахмал, производимый в Республике Беларусь, полностью удовлетворяет требованиям технологии бумаги. По своим потребительским свойствам катионный крахмал марки АК-1 превосходит импортные аналоги.

Использование катионированных крахмалов позволяет повысить прочностные показатели на 15–25% при расходе крахмала 5–8 кг/т бумаги. Дальнейшее увеличение дозировки крахмала практически не приводит к повышению прочностных показателей бумаги. При этом резко возрастает загрязненность сточных вод.

Авторами настоящей работы предложено использовать в качестве упрочняющей добавки катионированные полимеры: поливиниловый спирт (ПВС) и сополимер акриламида и акрилата натрия (САА и АН). Катионирование поливинилового спирта проходит по схеме

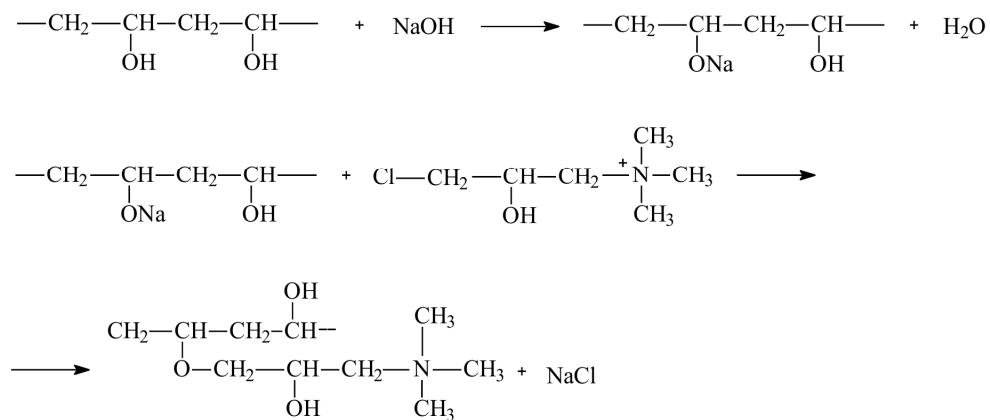


Рисунок 5 – Реакция катионирования ПВС

Испытания названных катионированных полимеров в лабораторных условиях показали, что их дозировка в количестве 4–8 кг/т бумаги позволяет повысить прочностные показатели бумаги на 40–50%, что в 1,5–2 раза выше, чем при использовании природного полимера – крахмала. Таким образом, новые реагенты могут оказаться перспективными при производстве высококачественных видов бумаги из макулатурного сырья.