

Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук
В.Л. Флейшер, доц., канд. техн. наук
Е.П. Шишаков, с.н.с., канд. техн. наук
М.В. Андрюхова, мл. науч. сотр., О.А. Мисюров, соискатель
m_and_arina@mail.ru (БГТУ, г. Минск, Беларусь)

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОФОБНОСТИ И ПРОЧНОСТИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАРТИЙ БУМАГИ И КАРТОНА

Производство широкого ассортимента бумаги и картона с требуемым комплексом свойств основано на обязательном применении функциональных веществ [1], придающих выпускаемой продукции гидрофобность и прочность. Гидрофобность производимой продукции характеризуют впитываемостью воды при одностороннем смачивании поверхности бумаги (картона) водой (далее – впитываемость), а прочность – разрушающим усилием в сухом и во влажном состояниях, удельным сопротивлением разрыву в машинном направлении и другими показателями. Для достижения требуемой гидрофобности и прочности применяют функциональные химические вещества (полимерные соединения). Технология применения и их расходы зависят от вида перерабатываемых волокнистых полуфабрикатов и требований, предъявляемых к качеству готовой продукции.

На отечественных и зарубежных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности перерабатывают различные виды первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов. С одной стороны, технология получения из них волокнистых суспензий является классической и включает процессы диспергирования (стадия роспуска) и фибриллирования (стадия размола). С другой стороны, на каждом предприятии имеются свои особенности, обусловленные конструктивными особенностями применяемого оборудования на каждой стадии производственного цикла. Вместе с тем в настоящее время во всем мире наблюдается общая тенденция, связанная с сокращением объемов переработки дорогих и дефицитных первичных волокнистых полуфабрикатов за счет вовлечения в производство более дешевых и доступных вторичных волокнистых полуфабрикатов. Производство макулатурных видов бумаги и картона вынуждает предприятия увеличивать расходы проклеивающих (особенно синтетических) и упрочняющих веществ на 10–20% и более.

Нерешенной актуальной проблемой является проблема стабилизации гидрофобности и прочности макулатурных видов бумаги и кар-

тона с момента их производства до переработки в продукцию целевого назначения, включая сроки завершения их использования. Особенно заметно эта проблема проявляется для бумаги для гофрирования и картона-основы для плоских слоев гофрированного картона, а также для изготовленных из них различных видов гофрированного картона.

Для придания бумаге и картону требуемой гидрофобности применяют различные проклеивающие вещества [2]: а) на канифольной основе (высокосмоляные или нейтральные в виде гидродисперсий модифицированной канифоли (ГМК)) с дополнительным введением в бумажные массы необходимых количеств электролитов; б) синтетические на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 UP, AKD KV 150 HP и др.) без дополнительного использования электролитов.

В первом случае (а) в бумажных массах образуются проклеивающие комплексы, отличающиеся физико-химическими (структурой, электрокинетическим потенциалом, дисперсностью) и, следовательно, проклеивающими свойствами. Эффективность применения ГМК основана сначала на коллоидно-химических взаимодействиях частиц дисперсной фазы с положительно заряженными гидроксосоединениями алюминия $Al(OH)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, а затем на последующем электростатическом взаимодействии образовавшихся проклеивающих комплексов (электронейтральных или положительно заряженных, крупнодисперсных или мелкодисперсных) с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон. Гидрофобизирующий эффект проявляется в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины, когда при температуре 110–125°C происходит спекание и плавление проклеивающих комплексов с образованием на поверхности волокон гидрофобной пленки, равномерность и толщина которой зависит от физико-химических свойств применяемых веществ и режимов проклейки (гомокоагуляция, гетероадагуляция или промежуточный режим).

Во втором случае (б) бумага и картон приобретают гидрофобность благодаря присутствию на поверхности волокон бета-кетозэфиров, образовавшихся в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины при температуре 125–135°C. Они представляют собой продукты химического взаимодействия, протекающего между димерами алкилкетенов (в товарных продуктах различных производителей присутствуют частицы дисперсной фазы, отличающиеся физико-химическими свойствами) и отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон. Количество образовавшихся бета-кетозэфиров, влияющих на степень гидрофобности бумаги и картона, зависит от трех основных технологических факто-

ров, к числу которых относятся: 1) реакционная способность молекул димеров алкилкетенов; 2) степень фибриллирования волокон и количество «открытых» («свободных») гидроксильных групп; 3) температурный режим сушки и термообработки бумаги и картона; важно, чтобы из 35–80 работающих сушильных цилиндров часть из них (от 4 до 8 цилиндров в конце второй сушильной группы) имели температуру 125–135°C. Именно при этой температуре образуются бета-кетэфир [3].

Однако в структуре макулатурных видов бумаги и картона плотность присутствующих бета-кетэфиров является неравномерной. Поэтому при хранении бумаги и картона, обладающих гигроскопичностью, происходит частичное разрушение бета-кетэфиров за счет протекающего процесса гидролиза, что приводит к ухудшению их гидрофобности. Это негативное явление особенно заметно проявляется в технологии макулатурных видов бумаги, для гидрофобизации которых использованы димеры алкилкетенов.

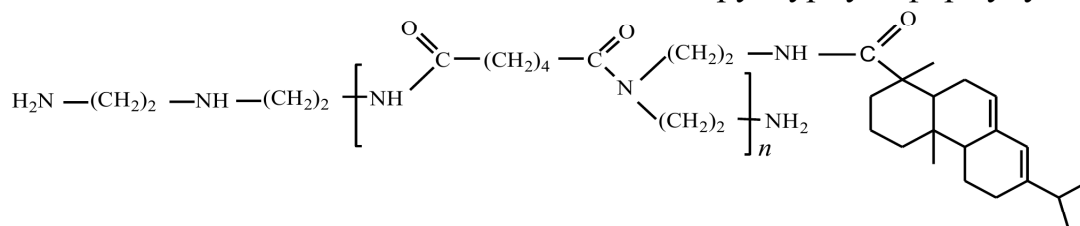
Принимая во внимание процессы и явления, протекающие в бумажных массах и в структуре бумаги и картона, при использовании проклеивающих веществ (канифольных и синтетических) можно сделать вывод о том, что в процессе гидрофобизации участвуют (полностью или частично) гидроксильные группы волокон. «Не использованные» группы участвуют в формировании межволоконных сил связи и, следовательно, оказывают доминирующее влияние на прочность бумаги и картона. Следовательно, процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими. Необходимость применения упрочняющих веществ не вызывает сомнений.

Для упрочнения клееных видов бумаги и картона применяют различные полимерные соединения. Серийное их многотоннажное производство организовано в Финляндии (компанией «Kemira Oy»), России (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз») и других европейских странах. В Республике Беларусь и за рубежом используют Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13 и др. Они отличаются структурой, степенью полимеризации и, следовательно, физико-химическими свойствами. Общим для этих соединений является присутствие в полимерной цепи азотсодержащих групп $-NH_2$ и $-NH-$, способствующих образованию дополнительных межволоконных связей. Количество этих групп и равномерность распределения их в полимерной цепи зависят от технологии получения конкретных упрочняющих соединений. Применение этих видов веществ Производителем позволяет, с одной стороны, компенсировать потерю прочности у клееных видов бумаги и картона и максимально приблизить ее к пер-

воначальной прочности (без проклейки) и, с другой стороны, повысить их прочность по требованию Потребителя на 5–15% по сравнению с первоначальной прочностью.

К перспективным способам стабилизации гидрофобности и прочности бумаги и картона относится способ, основанный на замене традиционно используемых двух функциональных веществ (первое – гидрофобизирующее; второе – упрочняющее) на одно полимерное соединение с бифункциональными свойствами. Такое полимерное соединение впервые синтезировано на кафедре химической переработки древесины БГТУ в виде полиамидной смолы [4].

Полиамидная смола, полученная двухстадийной поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина, оказывает на бумагу и картон гидрофобизирующее и упрочняющее действие благодаря наличию в ее структуре смоляных кислот $C_{19}H_{29}COOH$ и азотсодержащих групп $-NH_2$ и $-NH-$ соответственно. Полиамидная смола имела структурную формулу



Опытная партия полиамидной смолы выпущена в производственных условиях ЧУП «Промхимтехнологии» под торговой маркой ПроХим DUO по ТУ ВУ 1526670.005-2018.

Опытно-промышленные испытания полиамидной смолы «ПроХим DUO» проведены в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – Предприятие). Выбор этого Предприятия обусловлен тем, что на нем производятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) с массоемкостью 80–125 г/м² (ТУ ВУ 100063724.051-2012) и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайн) (далее – картон) с массоемкостью 115–135 г/м² (ТУ ВУ 100063724.052-2012). Для их производства применяются разные импортные бинарные системы, состоящие из гидрофобизирующего вещества (димеры алкилкетенов в виде эмульсий АКД марок Flousize-200, FennoSize KD 225 UP или АКД KV 150 HP) и упрочняющего вещества (полимерные соединения марок Hi-Cat, Floures 150, Floures 130 или Neitrostrenght PA 13). Состав бинарных систем зависит от поставок ее отдельных компонентов из-за рубежа.

Опытнo-промышленные партии бумаги и картона отличались структурой, массоемкостью M , г/м², а также составами как волокнистых суспензий по волокну, так и бинарных систем:

– бумага ($M = 80, 90, 100, 112$ и 125 г/м²) являлась однослойной; она была произведена из вторичного волокнистого полуфабриката – макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б; бумажная масса содержала бинарные системы № 1 «Fennosize KD 225 YP + ПроХим DUO» или № 2 «AKD-KV-150 HP + ПроХим DUO»; расходы химических веществ составляли, кг/т по абсолютно сухому веществу: в системе № 1 «(0,74...1,10) + (0,55...0,92); в системе № 2 «(0,64...0,98) + (0,55...0,92)»;

– картон ($M = 115, 125$ и 135 г/м²) являлся двухслойным: верхний слой (покровный) изготовливали из первичного волокнистого полуфабриката – целлюлозы хвойной сульфатной беленой; нижний слой (основной) изготовливали из вторичного полуфабриката – макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б; бумажная масса содержала бинарную систему № 1 «Fennosize KD 225 YP + ПроХим DUO», в которой расходы компонентов составляли «(1,60...1,76) + (0,65...0,68)».

Опытнo-промышленные испытания показали, что при дозировании полиамидной смолы в бумажные массы (целлюлозные и макулатурные) технологических трудностей не возникало. Показано, что полиамидная смола «ПроХим DUO» обладает бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее), что позволило:

– при производстве каждой тонны бумаги снизить расход эмульсии АКД от 0,74...1,10 до 0,64...0,98 кг абс. сух. вещества, т. е. на 12–15%, и полностью заменить традиционно используемое упрочняющее вещество «Hi-Cat» (3,80 кг) на полиамидную смолу (0,55...0,92 кг);

– при производстве каждой тонны картона снизить расход эмульсии АКД от 1,82...1,92 до 1,60...1,76 кг абс. сух. вещества, т. е. на 8–12%, и полностью заменить «Hi-Cat» (3,80 кг) на полиамидную смолу (0,65...0,68 кг).

Для опытнo-промышленных образцов бумаги и картона, отобранных с каждого тамбура, определены поверхностная впитываемость воды по ГОСТ 12605-97, разрушающее усилие в сухом состоянии и удельное сопротивление разрыву в машинном направлении по ГОСТ ИСО 1924-1-96, а также разрушающее усилие во влажном состоянии в машинном направлении по ГОСТ 13525.7. Через 21–23 сут хранения образцов бумаги и картона повторно определены их основные свойства. В табл. 1 и 2 представлены выборочные данные по нескольким тамбурам. Для остальных тамбуров показатели качества являлись идентичными и ста-

бильными. Установлено, что при хранении опытно-промышленных партий бумаги и картона на протяжении 21–23 сут их гидрофобность и прочность не ухудшаются, а, наоборот, улучшаются:

– для бумаги (табл. 1):

- увеличивается разрушающее усилие во влажном состоянии от 2,6...4,9 до 2,7...6,0 Н, т. е. на 4–25%;

- повышается удельное сопротивление разрыву от 4,3...7,9 до 5,1...8,4 кН/м, т. е. на 6–14%;

- снижается впитываемость в среднем по двум сторонам от 41...47 до 36...42 г/м², что свидетельствует об улучшении гидрофобности на 11–12% и, следовательно, ее стабилизации;

– для картона (табл. 2):

- повышается разрушающее усилие в сухом состоянии от 100...120 до 124...156 Н, т. е. на 24–30%;

- возрастает разрушающее усилие во влажном состоянии от 7,2...8,0 до 7,4...8,4 Н, т. е. на 3–5%;

- уменьшается впитываемость по верхней / нижней стороне от 24 / 40 до 13 / 20 г/м², что свидетельствует об улучшении гидрофобности в среднем в 2 раза и, следовательно, ее стабилизации.

Таблица 1 – Основные показатели качества опытно-промышленных партий бумаги, измеренные с тамбура (числитель) и через 21-23 сут хранения (знаменатель)

Номер тамбура	Массоёмкость бумаги, г/м ²	Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	Удельное сопротивление разрыву, кН/м	Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²
7761	80±5	<u>2,6</u>	<u>4,3</u>	<u>41</u>
		2,7	5,1	38
7735	100±5	<u>3,9</u>	<u>5,5</u>	<u>44</u>
		4,3	5,6	42
7757	112±6	<u>4,4</u>	<u>6,0</u>	<u>47</u>
		4,7	7,3	36
7754	125±6	<u>4,9</u>	<u>7,9</u>	<u>45</u>
		6,0	8,4	42

Отсутствие в опытно-промышленной партии бумаги и картона нежелательного эффекта «расклейки», довольно часто проявляющегося для клееных видов бумаги и картона, полученных из традиционных бумажных масс с использованием в них импортных бинарных систем, повышает стабильность показателей качества произведенной продукции, что, в свою очередь, способствует повышению ее конкурентоспособности. Особенно актуальной эта проблема является в том случае, если белорусская продукция экспортируется в зарубежные страны.

Таблица 2 – Основные показатели качества опытно-промышленных партий картона, измеренные с тамбура (числитель) и через 21-23 сут хранения (знаменатель)

Номер тамбура	Массоёмкость бумаги, г/м ²	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	Впитываемость по верхней / нижней стороне, г/м ²
7767	115±6	$\frac{100}{124}$	$\frac{7,2}{7,4}$	$\frac{24}{16} / \frac{40}{27}$
7771	125±7	$\frac{100}{132}$	$\frac{7,0}{7,2}$	$\frac{30}{22} / \frac{48}{39}$
7776	135±8	$\frac{120}{156}$	$\frac{8,0}{8,4}$	$\frac{30}{13} / \frac{38}{20}$

Проявившийся положительный эффект имеет, по нашему мнению, важное практическое значение для многих предприятий в целом и данного Предприятия в частности, когда для гидрофобизации бумаги и картона используют синтетические эмульсии АКД различных марок.

Таким образом, опытно-промышленные испытания, проведенные на предприятии, разработанной нами импортозамещающей технологии гидрофобизации и упрочнения бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с использованием полиамидной смолы ПроХим DUO с бифункциональными свойствами, подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Произведенные виды бумажной и картонной продукции обладают стабильными гидрофобными и прочностными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная, Н.В. Технология производства бумаги и картона / Н.В. Черная, В.Л. Колесников, Н.В. Жолнерович. – Мн.: БГТУ, 2013.
2. Черная, Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона (Монография) / Н.В. Черная. – Мн.: БГТУ, 2009.
3. Блинушова, О.И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О.И. Блинушова, Д.А. Дулькин, И.Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.
4. Получение импортозамещающего азотсодержащего полимера с упрочняющим действием на макулатурные виды бумаги и картона / В.Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты, 2014. Т. 19, № 1. С. 87–89.