

УДК 542.06:678.675:676.22.017

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ С ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИМ И УПРОЧНЯЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА БУМАГУ И КАРТОН

В. Л. ФЛЕЙШЕР¹, М. В. АНДРЮХОВА¹⁺, Н. В. ЧЕРНАЯ¹, О. А. МИСЮРОВ²¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь²Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», пр-т Луначарского, 7, 247052, г. Добруш, Беларусь

В лабораторных условиях впервые получена полиамидная смола поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина. Технология включает три стадии: модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином с получением аминокамидов смоляных кислот; поликонденсация аминокамидов смоляных кислот, диэтилентриамина и адипиновой кислоты с образованием полиамидной смолы; разведение полиамидной смолы водой до содержания сухих веществ 10–12%. Полученная полиамидная смола обладает гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу и картон благодаря наличию в ее структуре смоляных кислот и азотсодержащих групп, выявленных методом ИК-спектроскопии.

По технологической схеме, разработанной в БГТУ, в производственных условиях выпущена опытная партия полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO). Апробация полученного продукта проведена в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ. Использование полиамидной смолы, благодаря ее бифункциональности, позволило снизить расход импортных проклеивающих веществ (Fennosize KD 225YP, AKD KV 150HP, Флоусайз 200, Dumar VP 738 и др.) на 12–14% и полностью заменить традиционно используемые упрочняющие вещества (Hi-Cat C 323 A, Fennobond 3300E, Melapret PAE/A, Ультразез DS-Q, Флоурез DS-Q, Fennostrenght PA 13 и др.).

Ключевые слова: полиамидная смола, бифункциональность, адипиновая кислота, диэтилентриамин, смоляные кислоты, бумага, картон, гидрофобность, прочность.

IMPORT-SUBSTITUTING TECHNOLOGY OF PRODUCTION AND APPLICATION OF POLYAMIDE RESIN WITH HYDROPHOBIZING AND STRENGTHENING ACTION ON PAPER AND CARDBOARD

V. L. FLEISHER¹, M. V. ANDRUKHOVA¹⁺, N. V. CHERNAYA¹, O. A.M ISYUROV²¹Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus²Dobrush paper factory «Geroy truda» JSC «Managing company of holding «Belorusskie oboi», Lunacharsky Ave, 7, 247052, Dobrush, Belarus

Polyamide resin was first obtained in laboratory conditions by polycondensation in melt of tall oil rosin resin acids, adipic acid and diethylenetriamine. The technology includes three stages: modification of tall oil rosin resin acids with diethylenetriamine to obtain aminoamides of resin acids; polycondensation of resin acids aminoamides, diethylenetriamine and adipic acid to form the polyamide resin; dilution of polyamide resin with water to a solids content of 10–12%. The obtained polyamide

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: m_and_arina@mail.ru

resin has a hydrophobizing and strengthening effect on paper and cardboard due to the presence in its structure of resin acids and nitrogen-containing groups detected by IR-spectroscopy.

A pilot batch of polyamide resin (commercial product ProChem DUO) was manufactured under the technological scheme developed at BSTU. Approbation of the obtained product was carried out in the conditions of the branch "Dobrush paper factory "Geroy truda" JSC "Managing company of holding "Belorusskie oboi" in the production of the B-2 brand goffered paper and cardboard for flat layers of goffered cardboard of KPSB brand. The use of polyamide resin, due to its bifunctionality, allowed to reduce the consumption of imported sizing agents (Fennosize KD 225YP, AKD KV 150HP, Флоусайз 200, Dumar VP 738, etc.) by 12–14% and completely replace the traditionally used strengthening agents (Hi-Cat C 323 A, Fennobond 3300E, Melapret PAE/A, Ультрапез DS-Q, Флоурез DS-Q, Fennostrenght PA 13, etc.).

Keywords: polyamide resin, bifunctionality, adipic acid, diethylenetriamine, resin acids, paper, cardboard, hydrophobicity, strength.

Введение

Высококачественные виды бумаги и картона (одно-, двух-, трех- и многослойного) должны обладать комплексом физико-механических свойств, включающих от 4 до 10 регламентируемых показателей качества. К группе основных относятся следующие свойства: гидрофобность (оценивают по показателю «впитываемость при одностороннем смачивании поверхности водой» или «степень проклейки по штриховому методу») и прочность (характеризуют показателями «разрушающее усилие в сухом состоянии», «разрывная длина» и/или «сопротивление излому» и др.). Придание бумаге и картону одновременно гидрофобности и прочности осуществляется последовательным введением в бумажные массы химических веществ, оказывающих на бумагу и картон гидрофобизирующее и упрочняющее действия. Поскольку процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими, то важную роль играют, во-первых, структура и физико-химические свойства применяемых веществ и, во-вторых, расходы и последовательность их введения в основной технологический поток.

Для придания бумаге и картону гидрофобности на отечественных и зарубежных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности широко применяют синтетические проклеивающие вещества в виде эмульсий, полученных на основе димеров алкилкетенов (АКД) [1–5] и содержащих 20–26% сухих веществ. Масштабное их производство организовано в России («СКИФ Спешиал Кемикалз»), Финляндии («Kemira Oyj») и других европейских странах. Широкое применение нашли российские (марки Ультрасайз 200 и Флоусайз 200) и финские (Fennosize KD 225YP, AKD KV 150HP и Dumar VP 738) эмульсии АКД. Синтетические проклеивающие вещества постепенно вытесняют канифольные из-за того, что их дозируют в бумажные массы в товарном виде, в то время как 10–12%-ные канифольные эмульсии получают двухстадийным разведением водой пастообразных товарных продуктов (содержат $70 \pm 3\%$ сухих веществ), полученных путем модифицирования смоляных кислот канифоли (талловой, живичной или экстракционной); исключение

составляет канифольная эмульсия Fennosize RS KN 12A («Kemira Oyj», Финляндия), содержащая 28–32% сухих веществ.

Эмульсии проклеивающих веществ представляют собой дисперсные системы, у которых в дисперсионной среде (воде) находятся частицы дисперсной фазы, стабилизированные различными соединениями [6, 7]. Такие частицы, электронейтральные или имеющие слабый положительный электрокинетический потенциал (от +5 до +25 мВ), сначала приближаются к отрицательно заряженным активным центрам (гидроксильным группам) целлюлозных волокон, а затем частично «блокируют» их. Электрокинетический потенциал волокон изменяется от $-(25 \pm 5)$ мВ до $-(20 \pm 5)$ мВ. Гидрофобизирующие свойства бумага и картон приобретают на завершающей стадии их сушки при температуре 125–135 °С — протекающее химическое взаимодействие между гидроксильными группами целлюлозных волокон с АКД завершается образованием бета-кетозэфиров. Последние придают бумаге и картону требуемую степень гидрофобности, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании: от 90–120 г/м² без проклеивающей эмульсии до 30–40 г/м² с проклеивающей эмульсией.

Поскольку бета-кетозфиры блокируют часть гидроксильных групп целлюлозных волокон, то снижается количество водородных связей, «отвечающих» за прочность бумаги и картона. Поэтому при применении проклеивающих веществ бумага и картон приобретают требуемую степень гидрофобности, в то время как первоначальная их прочность уменьшается за счет снижения межмолекулярного взаимодействия между волокнами.

Поэтому особенностью применения проклеивающих эмульсий является необходимость дополнительного введения в бумажные массы химических веществ, компенсирующих снижение первоначальной прочности бумаги и картона и, тем самым, оказывающих на них упрочняющее действие. В случае успешного применения упрочняющего вещества прочность клееных видов бумаги и картона может быть приближена к первоначальной или повышена до определенного уровня.

Полимерные соединения с упрочняющим действием на бумагу и картон также весьма разнообразны [2, 8]. При производстве массовых видов бумажной и картонной продукции в Республике Беларусь и за рубежом широко применяют различные химические вещества европейских производителей. Многотоннажные товарные продукты Hi-Cat C 323 A («Roquette», Франция), Fennobond 3300E и Fennostrenght PA 13 («Kemira Oyj», Финляндия), Melapret PAE/A («Кемипол», Польша), УльтрарезD S-Q и Флоурез DS-Q («СКИФ Спешиал Кемикалз», Россия), Praestol 611TR («Ashland», США) и Mareclean 110 («Mare», Австрия) представляют собой полимерные соединения, отличающиеся строением, степенью полимеризации и физико-химическими свойствами. Общим является то, что они, как правило, содержат в своей структуре (в полимерной цепи и/или концевых звеньях) азотсодержащие группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ и др.), влияющие на «активность» полимерного соединения в бумажных массах. Эти группы способны к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными гидроксильными группами целлюлозных волокон. Поэтому эффективность применения конкретного упрочняющего вещества зависит не только от их структуры, степени полимеризации и электрокинетического потенциала, но и от содержания присутствующих в бумажных массах частиц дисперсной фазы проклеивающей эмульсии, а также от количества «свободных» гидроксильных групп на поверхности целлюлозных волокон и «активности» полимерных соединений. Полимерные соединения могут оказывать упрочняющее действие на бумагу и картон по различным механизмам [1, 9], среди которых наиболее эффективными являются мозаичный, мостиковый и «сеточный».

Важно отметить, что применение конкретного вида проклеивающей эмульсии требует индивидуального подбора упрочняющего вещества. Только в таких случаях представляется возможным минимизировать расходы химических веществ, оказывающих на бумагу и картон необходимые гидрофобизирующее и упрочняющее действия. Это подтверждает практический опыт работы предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Например, в Республике Беларусь на предприятиях используют следующие индивидуальные бинарные системы проклеивающее вещество-упрочняющее вещество:

– при производстве бумаги для гофрирования:

- Fennosize KD 225YP–Hi-Cat C 323 A в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (бумажная фабрика «Герой труда»);

- AKD KV 150HP–Hi-Cat C 323 A в условиях бумажной фабрики «Герой труда»;

- Флоусайз 200–Флоурез DS-Q в условиях филиала «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат»;

- Dumar VP 738–Fennobond 3300E в условиях

ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»;

- Fennosize KD 225YP–Fennostrenght PA 13 в условиях ОАО «Бумажная фабрика «Спартак»;

- при производстве картона для твердых книжных переплетов:

- Fennosize KD 225YP–Melapret PAE/A в присутствии коагулянта Mareclean 110 и флокулянта Lycrid 12 в условиях Производственного унитарного предприятия «ЦБК-Картон».

Нерешенной научной проблемой в технологии бумаги и картона является проблема повышения эффективности процессов гидрофобизации и упрочнения, поскольку они являются конкурирующими. К нерешенной практической проблеме при получении высококачественных видов бумаги и картона относится проблема «удачного» подбора бинарной системы химических веществ (первое — гидрофобизирующее, второе — упрочняющее) и технологических режимов их применения, обусловленных такими важными факторами, как количество и последовательность введения их в бумажные массы.

В качестве добавок, придающих бумаге и картону одновременно гидрофобность и прочность во влажном состоянии, как утверждают авторы работы [10], могут быть использованы полимеры, полученные в результате присоединения эпихлоргидрина к продукту поликонденсации малеопимаровой (или акрилопимаровой) кислоты и адипиновой кислоты с триэтилтетрамином.

Недостаточность в научной литературе информации об универсальных веществах с бифункциональными свойствами (первое — гидрофобизирующее, второе — упрочняющее) обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения. Необходимость получения таких универсальных веществ возрастает в связи с тем, что многие производители вынуждены перерабатывать доступное недорогое вторичное волокнистое сырье (различные марки макулатуры) из-за дефицитности и высокой стоимости первичного волокнистого сырья (целлюлозы).

На основании ранее проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ исследований [11–14] выдвинута научная гипотеза о том, что, с одной стороны, присутствующие в полимере смоляные кислоты могут придавать этому соединению гидрофобизирующие свойства, снижая тем самым впитываемость бумаги и картона, а имеющиеся азотсодержащие группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$ способны, с другой стороны, участвовать в образовании межволоконных связей, что способствует повышению прочности бумаги и картона.

Поэтому применение полиамидной смолы в технологии бумаги и картона позволяет, во-первых, частично или полностью заменить импортные синтетические проклеивающие вещества, полученные на основе АКД на оборудовании зарубежных производителей, и, во-вторых, полностью заменить традиционно применяемые полимерные соединения:

Hi-Cat C 323 A, Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrength PA 13, Melapret PAE/A.

Цель работы — разработать технологические режимы получения полиамидной смолы с гидрофобизирующими и упрочняющими свойствами и ее применения в бумажных массах, содержащих первичные волокна сульфатной лиственной беленой целлюлозы и вторичные волокна макулатуры.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие основные задачи:

– в лабораторных условиях разработать технологические режимы получения полиамидных смол с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу и элементарные слои картона; выбрать смолу с наилучшими показателями качества; оценить эффективность применения полиамидной смолы в бумажных массах в сравнении с лучшими импортными аналогами;

– апробировать результаты лабораторных исследований в производственных условиях бумажной фабрики «Герой труда»; оценить влияние опытно-промышленной партии полиамидной смолы на гидрофобность и прочность бумаги и элементарные слои картона.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования — бумажные массы, содержащие первичные волокна сульфатной лиственной беленой целлюлозы и вторичные волокна макулатуры;

образцы полиамидных смол с бифункциональными свойствами (гидрофобизирующее и упрочняющее); традиционно применяемые химические вещества (образцы сравнения), отличающиеся составом и бумагообразующими свойствами; изготовленные из них образцы бумаги и элементарных слоев картона.

Предмет исследования — механизмы гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона, содержащие новые полиамидные смолы с бифункциональными свойствами.

В лабораторных условиях для получения различных видов полиамидной смолы использовали талловую канифоль высшего сорта (ГОСТ 14201), адипиновую кислоту (ГОСТ 10558), диэтилентриамин (ТУ 6-02-914) и воду (ГОСТ 6709).

Синтез образцов полиамидных смол осуществляли согласно технологической схеме (рис. 1), включающей три стадии:

стадия 1 — модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином (порция 1) с получением продукта А (аминоамидов смоляных кислот талловой канифоли);

стадия 2 — поликонденсация, т. е. взаимодействие продукта А с диэтилентриамином (порция 2) и адипиновой кислотой с образованием продукта В (полиамидной смолы);

стадия 3 — разведение полиамидной смолы, содержащей 100% сухих веществ, водой до содержания сухих веществ 10–12% с получением продукта С.

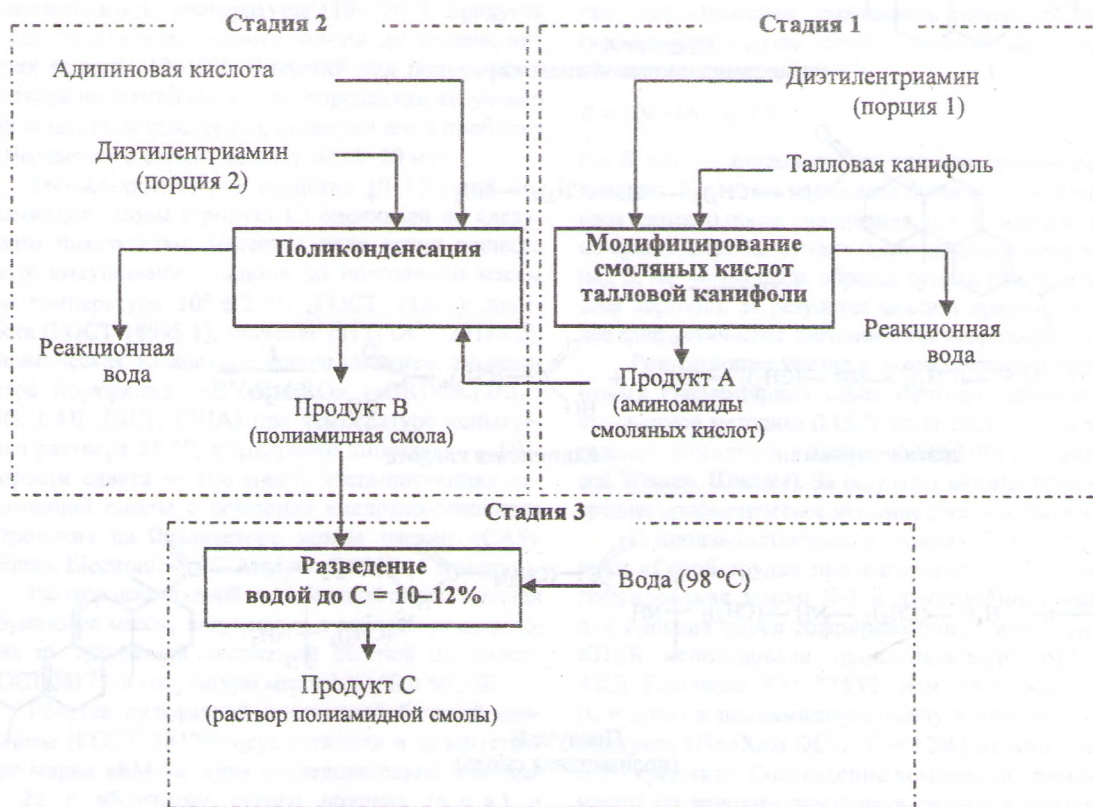


Рисунок 1 — Технологическая схема получения полиамидной смолы
Fig. 1 — Block-diagram of polyamide resin production

В общем виде синтез полиамидной смолы осуществляли по схеме, представленной на рис. 2. По методике, описанной в [14], процесс получения полиамидной смолы проводили в трехгорлой колбе, помещенной в масляную баню и снабженной перемешивающим устройством, термометром, ловушкой Дина-Старка и холодильником.

Ниже описаны особенности получения продуктов А, В и С и методы их исследования.

Продукт А получали, модифицируя смоляные кислоты талловой канифоли диэтилентриамином при их мольном соотношении, равном 0,1:(0,4–1,2). В трехгорлую колбу загружали необходимое количество талловой канифоли, после ее расплавления добавляли 1/3 часть от необходимого количества ди-

этилентриамин (порция 1). При перемешивании реакционную смесь нагревали до 190 °С и проводили модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином (порция 1) до получения продукта А с кислотным числом $KЧ = 70\text{--}105$ мг КОН/г.

Продукт В получали поликонденсацией продукта А и последовательно введенных при постоянном перемешивании 2/3 частей от необходимого количества диэтилентриамин (порция 2) и 0,4–1,2 моль адипиновой кислоты. Поликонденсацию осуществляли при температуре 160–170 °С до кислотного числа продукта В, равного 20–40 мг КОН/г. Нагревание реакционной массы выше 170 °С приводит, как установлено ранее [14], к образованию сшитого полимера, не растворимого в воде.

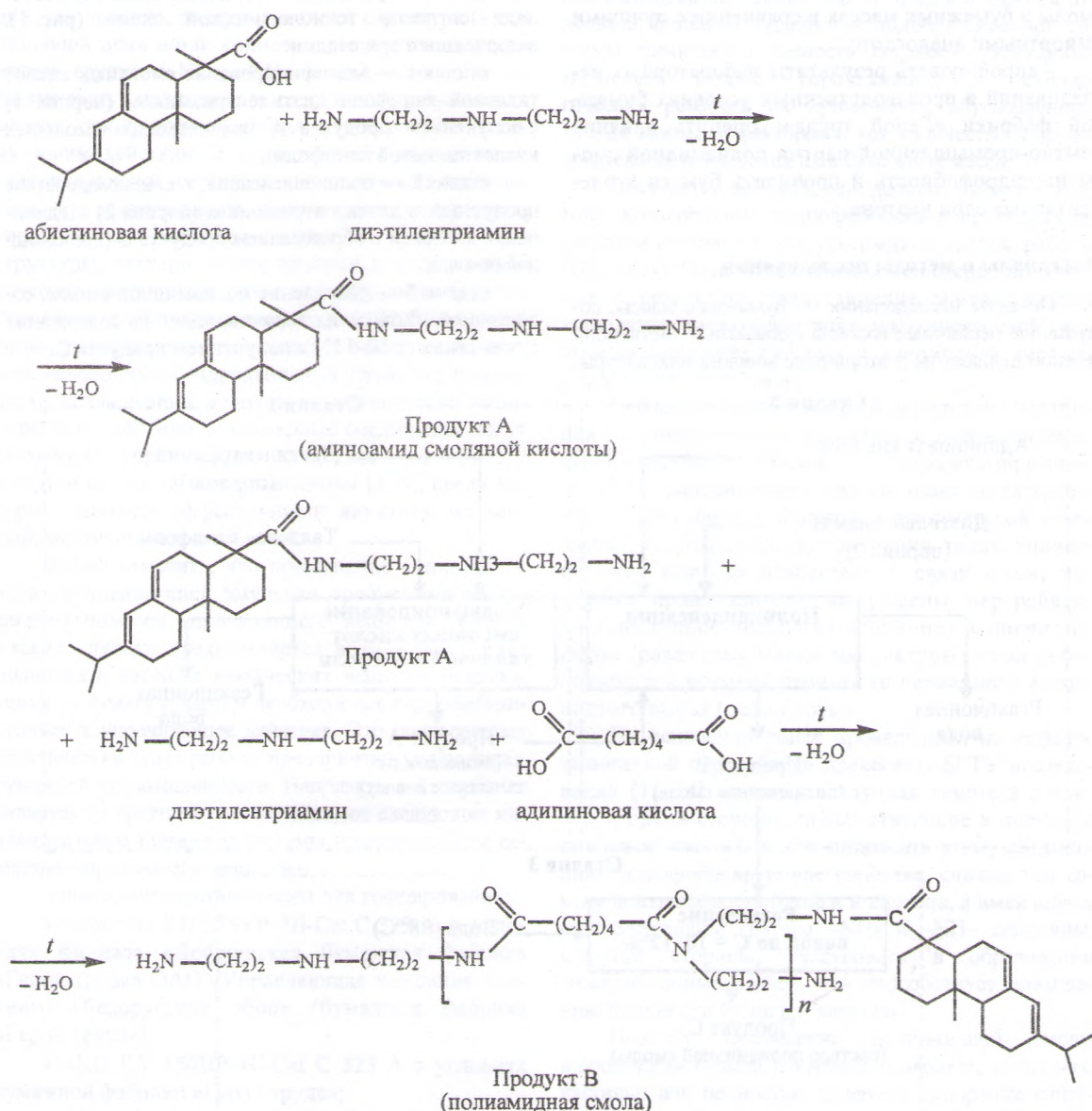


Рисунок 2 — Схема синтеза полиамидной смолы
Fig. 2 — Scheme of the polyamide resin synthesis

Контроль за ходом процесса поликонденсации осуществляли по $KЧ$ реакционной массы, снижение которого соответствовало уменьшению содержания свободных смоляных кислот и адипиновой кислоты в системе; $KЧ$ определяли по стандартной методике (ГОСТ 17823.1) с использованием α -нафтолфталеина (индикатор) и рассчитывали по стандартной формуле:

$$KЧ = (V \cdot T \cdot K) / G, \quad (1)$$

где $KЧ$, мг·КОН/г — кислотное число; V , см³ — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование образца; T — титр применяемой щелочи, выраженный в единицах гидроксида калия (для 0,1 н раствора $T = 5,61$); K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора гидроксида калия к 0,1 н; G , г — навеска вещества.

Температуру размягчения T_p полиамидной смолы определяли по стандартной методике (метод А по ГОСТ 23863), используя неполярный растворитель (силиконовое масло).

Для определения наличия функциональных групп в синтезированном полимере (продукт В) применяли метод ИК-спектроскопии. ИК-спектр исследуемого образца регистрировали на ИК-микроскопе «IN10 Nicolet» («ThermoScientific», USA) с приставкой НПВО с кристаллом Ge, с разрешением 8 см⁻¹ при 64-кратном сканировании в диапазоне частот 4000–675 см⁻¹. Идентификацию и анализ спектров осуществляли в соответствии с [15].

Продукт С получали разбавлением водой охлажденного до температуры 110–120 °С продукта В при постоянном перемешивании до содержания сухих веществ 10–12%. Внешний вид полученного раствора полиамидной смолы определяли визуально при комнатном освещении, поместив его в пробирку из бесцветного стекла диаметром 15–20 мм.

Физико-химические свойства 10–12%-ной полиамидной смолы (продукт С) оценивали по следующим показателям: массовая доля сухих веществ после высушивания образца до постоянной массы при температуре 105 ± 2 °С (ГОСТ 14231); плотность (ГОСТ 18995.1); значение pH (ГОСТ 29188.2); динамическая вязкость с использованием вискозиметра Брукфильда «DV-II+PRO» («BROOKFIELD ING. LAB, INC», США) при температуре испытуемого раствора 25 °С, маркировке шпинделя — S03, скорости сдвига — 100 мин⁻¹; дзета-потенциал полиамидной смолы с помощью кислотно-основного титрования на анализаторе заряда частиц «CAS» («Emtec Electronic-AEG Analytic GmbH», Германия).

Раствор исследуемой полиамидной смолы вводили в бумажные массы, полученные в лабораторных условиях из сульфатной листовенной беленой целлюлозы (ГОСТ 28172) и макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б.

Роспуск сульфатной листовенной беленой целлюлозы (ГОСТ 28172) осуществляли в дезинтеграторе марки «БМ-3», куда последовательно помещали 22 г абсолютно сухого волокна (а. с. в.) и 1500 см³ воды. Продолжительность роспуска составляла 7–8 мин. После этого распущенную массу

переносили в ванну лабораторного ролла, где производили ее размол до степени помола 40 ± 2 °ШР. Изготовление образцов бумаги проводили на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» («Ernst Naage», Германия). Для изготовления образцов бумаги (элементарных слоев картона) массой 80 г/м² в 1%-ную волокнистую суспензию последовательно вводили упрочняющее вещество — полиамидную смолу в количестве от 0,05 до 0,5% от а. с. в. в виде 1%-ного водного раствора и проклеивающее вещество на основе АКД (Fennosize KD 225YP, C = 20%) в виде 1%-ной эмульсии — 0,12% от а. с. в. В качестве образцов сравнения использовали бумажные массы, содержащие импортные химические вещества (гидрофобизирующие — Fennosize KD 225YP, АКД KV 150HP, Dumar VP 738 (расход 0,12% от а. с. в.); упрочняющие — Флоупрез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat C 323 A (расход 0,072% от а. с. в.) и полученные из них образцы бумаги (элементарные слои картона).

Гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) характеризовали впитываемостью воды при одностороннем смачивании, а прочность — разрушающим усилием в сухом состоянии.

Впитываемость воды при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) определяли методом, основанным на приросте массы образца бумаги (элементарного слоя картона) после смачивания его поверхности водой в течение 30 с (ГОСТ 12605). Поверхностную впитываемость воды при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) рассчитывали, используя следующую формулу:

$$B = 104 \cdot (b - a) / S, \quad (2)$$

где B , г/м² — впитываемость при одностороннем смачивании; b , г — масса образца бумаги (элементарного слоя картона) после смачивания; a , г — масса воздушно-сухого образца бумаги (элементарного слоя картона); S , см² — площадь образца бумаги (элементарного слоя картона). За результат анализа принимали среднее арифметическое значение пяти испытаний.

Разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (элементарных слоев картона) определяли по стандартной методике (ГОСТ ИСО 1924-1) на горизонтальной разрывной машине «SE062/064» («Lorentzen and Wettre», Швеция). За результат анализа принимали среднее арифметическое значение десяти испытаний.

В производственных условиях бумажной фабрики «Герой труда» при изготовлении бумаги для гофрирования марки Б-2 и двухслойного картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ использовали проклеивающую эмульсию АКД Fennosize KD 225YP или АКД KV 150HP (C = 20%) и полиамидную смолу в виде товарного продукта (ПроХим DUO, C = 12%) вместо катионного крахмала. Составление композиции бумажной массы по волокну, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов, отлив, прессование и сушку бумаги и картона осуществляли по принятому на

предприятию технологическому режиму. Расходы проклеивающей эмульсии АКД (Fennosize KD 225 YP или АКД KV 150HP) и полиамидной смолы (Прохим DUO) контролировали с учетом скорости бумагоделательной машины, массы одного метра квадратного выпускаемого вида продукции и требований, предъявляемых к показателям качества готовой продукции. Дозирование полиамидной смолы осуществляли по принятой на предприятии технологической схеме с использованием коммуникационных линий, по которым происходило введение катионного крахмала.

Результаты и их обсуждение

Лабораторные исследования. Физико-химические

свойства синтезированных образцов полиамидной смолы (продукты В) при различных температурных и временных режимах, представлены в табл. 1.

Свойства полученных материалов, безусловно, определяется особенностями их химического строения, которые исследовали методом ИК-спектроскопии. О присутствии в структуре исследуемых образцов 1–5 полиамидной смолы группы $>C=O$ во вторичном амиде свидетельствуют полосы поглощения на ИК-спектрах при длинах волн 1637–1640 и 1546–1551 cm^{-1} , а широкая полоса при 3269–3273 cm^{-1} — о наличии вторичной аминогруппы $-NH-$. В качестве примера приведен ИК-спектр для образца 3 (рис. 3).

Таблица 1 — Условия синтеза полиамидных смол и их основные физико-химические свойства
Table 1 — Synthesis conditions of polyamide resins and their main physical and chemical properties

Номер образца полиамидной смолы	Условия синтеза				Физико-химические свойства		
	Соотношение талловая канифоль : диэтилентриамин : адипиновая кислота, моль	Продолжительность, ч		Температура, °С		КЧ, мг КОН/г	T_p , °С
		Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2		
Образец 1	0,1 : 1,2 : 1,2	4	3	190	160–170	18,0	82
Образец 2	0,1 : 1,0 : 1,0	4	3	190	160–170	14,3	88
Образец 3	0,1 : 0,8 : 0,8	4	3	190	160–170	33,1	84
Образец 4	0,1 : 0,6 : 0,6	4	3	190	160–170	37,7	77
Образец 5	0,1 : 0,4 : 0,4	4	3	190	160–170	38,0	80

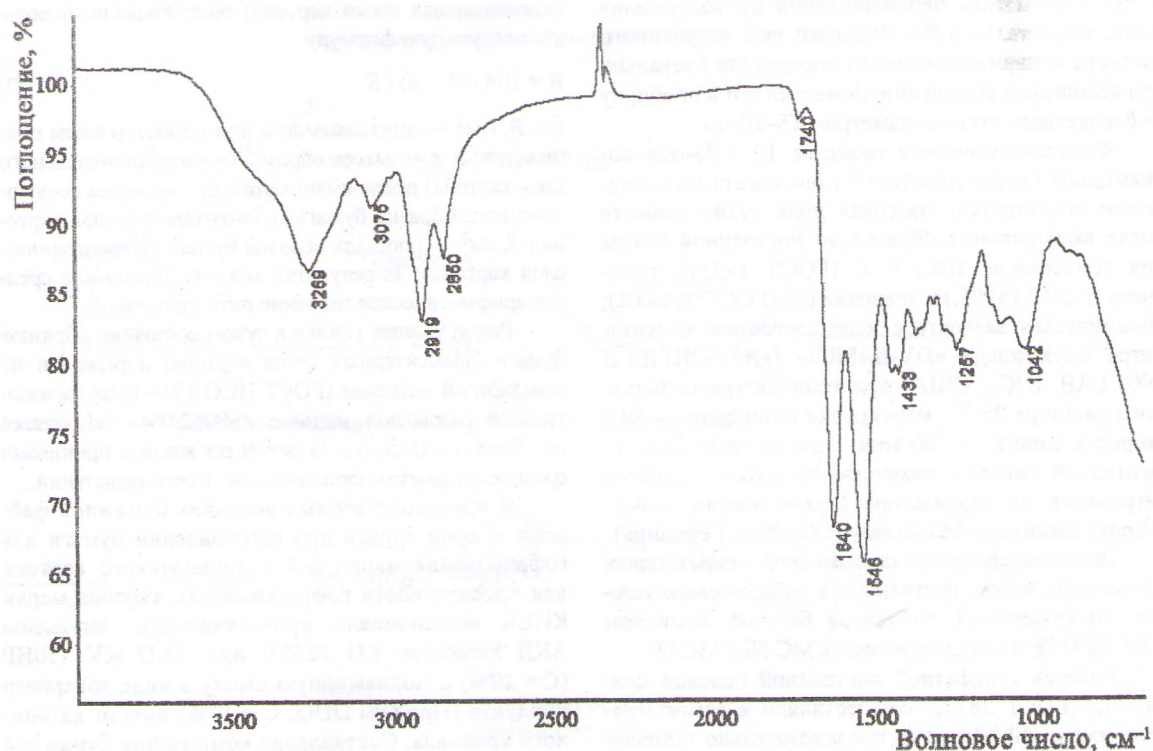


Рисунок 3 — ИК-спектр полиамидной смолы (образец 3)
Fig. 3 — IR-spectrum of polyamide resin (sample 3)

Образцы полиамидной смолы 1–5 представляли собой твердые стекловидные вещества светло-коричневого цвета с янтарным оттенком. В результате исследования растворимости смол в воде установлено, что образцы 1–3, смешиваясь с водой, образуют истинные растворы даже после 500-кратного разбавления. Образцы 4 и 5 отличаются значительно более низкой растворимостью: в водных 5%-ных растворах начинается коагуляция полимера с последующим образованием осадка. По нашему мнению, это ограничивает их использование без дополнительной стабилизации части дисперсной фазы. Поэтому дальнейшие исследования проводили с синтезированными образцами 1–3.

Применение полиамидной смолы (образцы 1–3) осуществляли введением в 1%-ную бумажную массу исследуемых образцов в виде 1%-ных растворов, расход каждой из которых изменялся в диапазоне 0,05–0,5% от а. с. в. Выбор диапазона обусловлен расходами импортных упрочняющих веществ в производственных условиях: Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat C 323 A (расход 0,072% от а. с. в.). Результаты испытания образцов бумаги (элементарных слоев картона) с применением синтезированных образцов 1–3 (табл. 1) полиамидной смолы представлены на рис. 4 и демонстрируют их гидрофобизирующее и упрочняющее действия (кривые 1–3), а также их влияние на качество бумаги (элементарных слоев картона) в присутствии АКД (кривые 4–6).

Из рис. 4, а (кривые 1–3) видно, что наилучшая впитываемость бумаги (элементарных слоев картона) достигается при использовании в бумажных массах образца 3 полиамидной смолы. Наименьшая впитываемость воды при одностороннем смачивании, не превышающая 53 г/м², характерна для образцов бумаги, изготовленных из целлюлозных масс, содержащих образец 3 в количестве 0,1% от а. с. в., в то время как исходные образцы бумаги (элементарные слои картона) имели впитываемость 70 г/м². Эти данные свидетельствуют о возможности повышения гидрофобности бумаги при невысоком расходе полиамидной смолы. Таким образом полученные новые данные подтверждают выдвинутую авторами научную гипотезу о гидрофобизирующем действии полиамидной смолы за счет присутствия в ее структуре смоляных кислот и дополняют известную концепцию о гидрофобизирующем действии смоляных кислот [1].

Установлено, что дальнейшее увеличение содержания в бумажной массе полиамидной смолы от 0,10 до 0,50% от а. с. в. не оказывает существенного влияния на гидрофобность бумаги (элементарных слоев картона), о чем свидетельствует незначительное снижение впитываемости при одностороннем смачивании (от 53 до 47 г/м²).

Дополнительное присутствие в бумажных массах синтетического проклеивающего вещества АКД Fennosize KD 225YP способствует дальнейшему улучшению гидрофобности образцов бумаги

(элементарных слоев картона), о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 4, а, кривые 4–6) до 23 г/м².

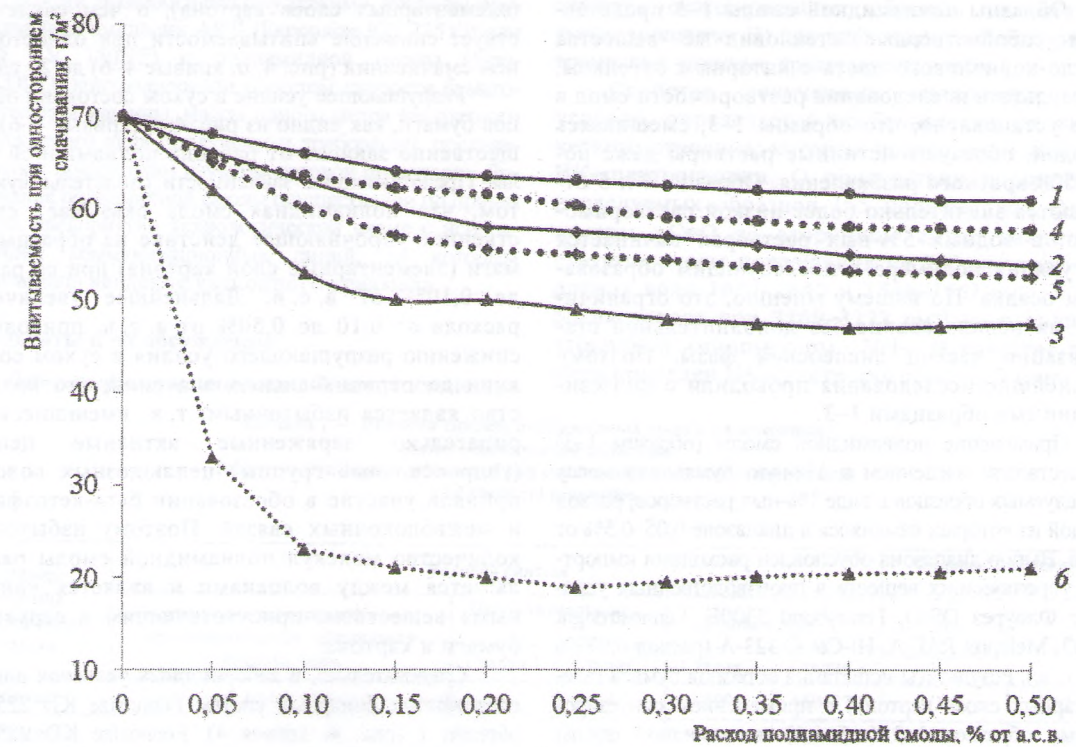
Разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги, как видно из рис. 4, б (кривые 4–6), существенно зависит от расхода полиамидной смолы. Представленные зависимости свидетельствуют о том, что полиамидная смола оказывает существенное упрочняющее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона) при ее расходе 0,10% от а. с. в. Дальнейшее увеличение расхода от 0,10 до 0,50% от а. с. в. приводит к снижению разрушающего усилия в сухом состоянии до первоначальных значений; это количество является избыточным, т. к. имеющиеся отрицательно заряженные активные центры (гидроксильные группы) целлюлозных волокон приняли участие в образовании бета-кетозэфиров и межволоконных связей. Поэтому избыточное количество молекул полиамидной смолы располагается между волокнами и является «инертным» веществом, присутствующим в структуре бумаги и картона.

Следовательно, в лабораторных условиях для исследованных бинарных систем Fennosize KD 225YP-образец 1 (рис. 4, кривая 4), Fennosize KD 225YP-образец 2 (рис. 4, кривая 5), Fennosize KD 225YP-образец 3 (рис. 4, кривая 6) подтверждены гидрофобизирующие и упрочняющие свойства синтезированной полиамидной смолы (образцы 1–3, табл. 1). Установлено, что образец 3 является наиболее эффективным, по сравнению с образцами 1 и 2.

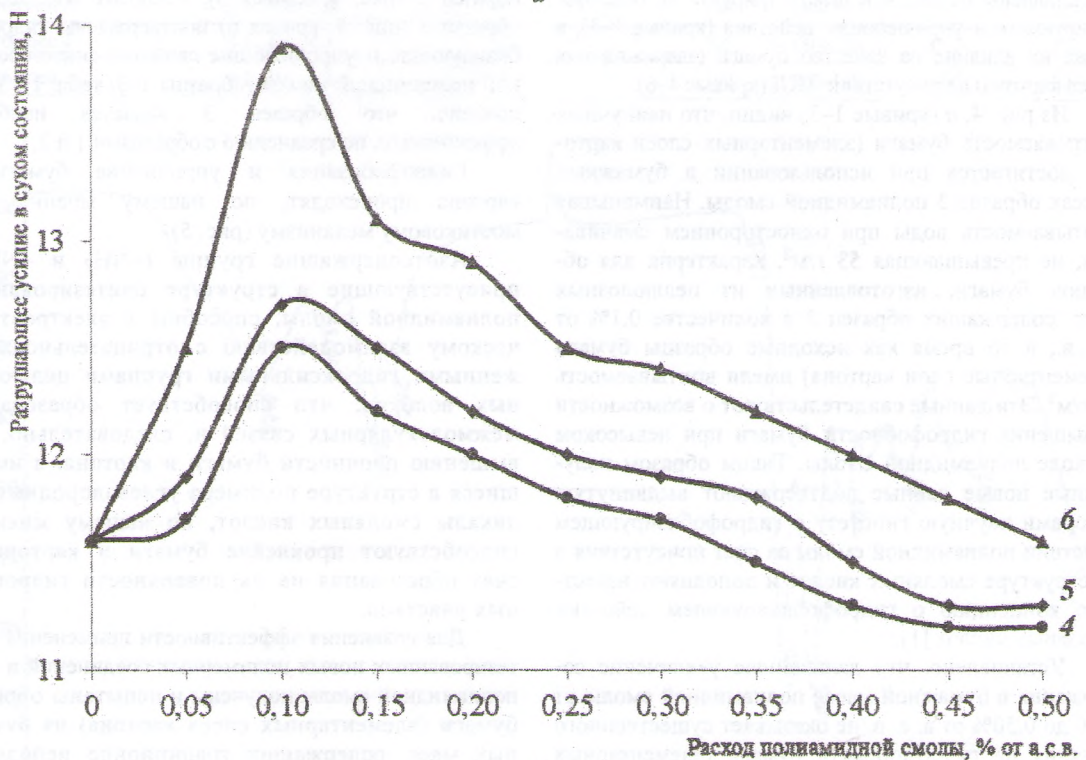
Гидрофобизация и упрочнение бумаги и картона происходят, по нашему мнению, по мостиковому механизму (рис. 5).

Азотсодержащие группы ($-NH_2$ и $-NH-$), присутствующие в структуре синтезированной полиамидной смолы, способны к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными гидроксильными группами целлюлозных волокон, что способствует образованию межмолекулярных связей и, следовательно, повышению прочности бумаги и картона, а имеющиеся в структуре полимера углеводородные радикалы смоляных кислот, по нашему мнению, способствуют проклейке бумаги и картона за счет образования на их поверхности гидрофобных участков.

Для сравнения эффективности применения синтезированных новых полимерных соединений в виде полиамидной смолы получены и испытаны образцы бумаги (элементарных слоев картона) из бумажных масс, содержащих традиционно используемые бинарные системы химических веществ, в которых один компонент (Fennosize KD 225YP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738) оказывает на бумагу и картон гидрофобизирующее действие, а другой компонент (Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat C 323 A) — упрочняющее действие.



а



б

Рисунок 4 — Зависимости впитываемости при одностороннем смачивании (а) и разрушающего усилия в сухом состоянии (б) бумаги (элементарных слоев картона) от расхода полиамидной смолы образцов 1–3 (табл. 1): 1, 2, 3 – в бумажную массу введена полиамидная смола (образцы 1, 2, 3 соответственно); 4, 5, 6 – в бумажную массу введены полиамидная смола и проклеивающее вещество АКД Fennosize KD 225YP с расходом 0,12% от а. с. в. (образцы 1, 2, 3 соответственно)

Fig. 4 — Dependences of absorbency at one-way wetting (a) and destructive force in dry state (б) of paper (elementary layers of cardboard) on the consumption of polyamide resin (samples 1–3, table 1): 1, 2, 3 – polyamide resin (sample 1, 2, 3 accordingly) was introduced into the paper mass; 4, 5, 6 – polyamide resin and the adhesive substance AKD Fennosize KD 225YP was introduced into the paper mass by flow rate 0.12% of a. d. m. (sample 1, 2, 3 accordingly)

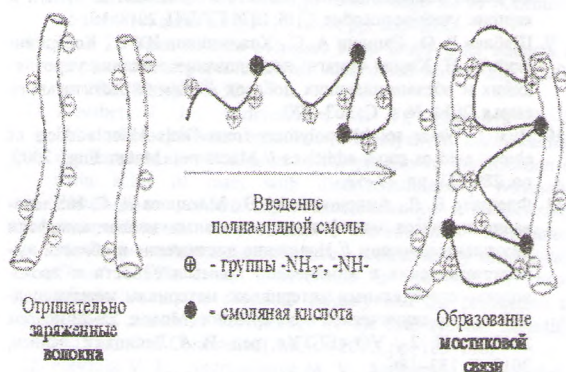


Рисунок 5 — Мостиковый механизм упрочнения полиамидной смолой
 Fig. 5 — Bridge mechanism of polyamide resin strengthening

Результаты испытаний образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных при расходах импортных химикатов, соответствующих установленным нормам на действующих производствах (проклеивающее вещество — 0,12% от а. с. в.; упрочняющее вещество — 0,07% от а. с. в.), представлены в табл. 2.

Таблица 2 — Сравнение гидрофобности и прочности бумаги (элементарных слоев картона), содержащей бинарные системы по разработанной и применяемой в производственных условиях технологиям
 Table 2 — Comparison of paper (cardboard elementary layers) hydrophobicity and strength in dependence from the binary systems composition to the developed and existing technologies

Номер системы	Виды бинарных систем	Гидрофобность		Прочность	
		Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н		
Разработанная технология					
	Fennosize KD 225YP-образец 3	23	13,9		
Существующая технология					
Система 1	Fennosize KD 225YP-Hi-Cat C 323 A	22	14,0		
Система 2	AKD KV 150HP-Hi-Cat C 323 A	23	13,5		
Система 3	Флоусайт 200-Флоурез DS-Q	24	12,7		
Система 4	Dumar VP 738-Fennobond 3300E	26	13,2		
Система 5	Fennosize KD 225YP-Fennostrenght PA 13	24	12,9		
Система 6	Fennosize KD 225YP-Melapret PAE/A	25	13,5		

Установлено, что разработанная полиамидная смола является универсальным веществом, обладающим одновременно гидрофобизирующими и упрочняющими свойствами и способным заменить наиболее широко применяемые упрочняющие вещества (Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat C 323 A) и частично (10–15%) сэкономить гидрофобизирующие вещества (Fennosize KD 225YP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738).

Следовательно, технология получения и применения полиамидной смолы является импортозамещающей, а полученная полиамидная смола обладает бифункциональными свойствами (гидрофобизирующими и упрочняющими) и является универсальной. Полученные в лабораторных условиях результаты исследования послужили основанием применения полиамидной смолы в производственных условиях с целью подтверждения их достоверности на примере систем 1 (Fennosize KD 225YP-Hi-Cat C 323 A) и 2 (AKD KV 150HP-Hi-Cat C 323 A), представленных в табл. 2.

Производственные испытания. В производственных условиях на пилотной установке получена опытно-промышленная партия полиамидной смолы (образец 3) по описанной выше технологической схеме. Опытная партия полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO) представляет собой жидкость светло-коричневого цвета и имеет следующие физико-химические показатели: массовую долю сухих веществ 12%; плотность 1,023 г/см³; pH 9,51; динамическую вязкость при 25 °С, равную 16 сР; дзета-потенциал +349 мВ.

Опытно-промышленная партия полиамидной смолы испытана в условиях бумажной фабрики «Герой труда» при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ. В качестве волокнистого сырья при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 и нижнего слоя картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ использовали макулатуру марок МС-5Б и МС-6Б. Для верхнего слоя картона использовали целлюлозу хвойную сульфатную беленую.

Выпущено 483 т продукции, в том числе 223 т бумаги для гофрирования марки Б-2 и 260 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ.

При производстве указанных видов продукции полностью исключено импортное химическое вещество Hi-Cat C 323 A, оказывающее на структуру бумаги и картона упрочняющее действие, и сэкономлено 10–15% традиционно применяемого проклеивающего вещества (Fennosize KD 225YP или AKD KV 150HP). Средний расход полиамидной смолы составил 0,90% от а. с. в. на 1 т бумаги и 0,06% от а. с. в. на 1 т картона. Бумага и картон, произведенные с использованием полиамидной смолы, полностью соответствуют требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012 и ТУ ВУ 100063724.052-2012 соответственно. Кроме того, опытные партии бумаги и картона выгодно отличаются от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными показателями качества: сопротивление плоскостному сжатию увеличено на 9,0–12,6%; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении увеличено на 9,0%.

Выводы

Разработана новая импортозамещающая технология получения полиамидной смолы на основе модифицированной талловой канифоли. Полученная

смола обладает бифункциональными свойствами (гидрофобизирующим и упрочняющим), не уступает лучшим импортным аналогам, применяемым в виде бинарных систем, что позволило использовать ее при получении бумаги и картона улучшенного качества.

В производственных условиях бумажной фабрики «Герой труда» подтверждены результаты лабораторных исследований и показана целесообразность использования разработанной полиамидной смолы при производстве таких серийно выпускаемых видов продукции, как бумага для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ. При этом достигнуты следующие результаты: уменьшен расход проклеивающего вещества (Fennosize KD 225YP или AKD KV 150HP) на 8–14%, полностью исключено химическое вещество Ni-Cat C 323 A, оказывающее на структуру бумаги и картона упрочняющее действие.

Обозначения

АКД — димеры алкилкетена; а. с. в. — абсолютно сухое волокно; КЧ, мг КОН/г — кислотное число; Т — титр применяемой щелочи, выраженный в единицах гидроксида калия; а, г — масса воздушно-сухого образца бумаги (элементарного слоя картона); В, г/м² — впитываемость при одностороннем смачивании; b, г — масса образца бумаги (элементарного слоя картона) после смачивания; G, г — навеска вещества; К — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора гидроксида калия к 0,1 н.; S, см² — площадь образца бумаги (элементарного слоя картона); Т_p, °С — температура размягчения полиамидной смолы; V, см³ — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование образца.

Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
2. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технологии СКИФ для бумаги. М.: Московский государственный университет леса, 2010. 91 с.
3. Пат. 156761, РФ МПК С 07 D 305/12. Способ получения димеров алкилкетенов / Сучков А. В., Мудрый Ф. В., Мильготин И. М., Богач Е. В., Большова И. В., Гурьянов В. Е., Сарана Н. В.; заявитель и патентообладатель Волгоградское открытое акционерное общество «Химпром». Заявл. 11.03.99; опубл. 27.09.2000 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2156761> (дата обращения: 20.03.2016).
4. Блинущова О. И., Дулькин Д. А., Кожевников С. Ю. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 131–138.
5. Остапенко А. А., Мороз В. Н., Барбаш В. А., Кожевников С. Ю., Дубовый В. К., Ковернинский И. Н. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
6. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие. СПб: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
7. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
8. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение хи-

мических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учебное пособие. СПб: СПб ГТУРП, 2013. 151 с.

9. Шабиев Р. О., Смолин А. С., Кожевников Ю. С., Ковернинский И. Н. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
10. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // Macromol. Mater. Eng., 2000, no. 280/281, pp. 47–53.
11. Флейшер В. Л., Андрухова М. В., Макарова Д. С. Исследование процесса модификации смоляных кислот канифоли диэтилентриамином // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы международной научно-технической конференции (Минск, 22–23 ноября 2012 г.). Ч. 2 / УО «БГТУ»; ред. И. А. Левицкий. Минск, 2012. С. 183–186.
12. Флейшер В. Л., Андрухова М. В., Макарова Д. С. Синтез и свойства продукта взаимодействия канифоли и диэтилентриамина // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 156–158.
13. Флейшер В. Л., Черная Н. В., Макарова Д. С., Гордейко С. А., Гермась А. В. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2014. № 4. С. 134–136.
14. Андрухова М. В., Флейшер В. Л. Синтез и свойства сополимеров дикарбоновых кислот, полиамина и амидов смоляных кислот канифоли // Технология–2016: Материалы XIX международной научно-технической конференции (Северодонецк, 22–23 апреля 2016 г.). Ч. 1 / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; сост. В. Ю. Тарасов. Северодонецк, 2016. С. 12–14.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 186 с.

References

1. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk: BGUT Publ., 2003. 345 p.
2. Kozhevnikov S. Yu., Kovertinskiy I. N. *Khimiya i tekhnologii SKIF dlya bumagi* [Chemistry and Technology SKIF for paper]. Moscow: Moskovskiy gosudarstvennyy universitet lesa Publ., 2010. 91 p.
3. Suchkov A. V., Mudryy F. V., Mil'gotin I. M., Bogach E. V., Bol'shova I. V., Gur'yanov V. E., Sarana N. V. Sposob polucheniya dimerov alkilketenov [Method for the production of alkyl ketene dimers]. Patent RF, no. 156761, 2000.
4. Blinushova O. I., Dul'kin D. A., Kozhevnikov S. Yu. Razvitiye teorii mekhanizma prokleyki test-laynera dimerami alkilketena [Development of the theory of the mechanism of sizing the test liner with alkyl ketene dimers]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2008, no. 1, pp. 131–138.
5. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Kovertinskiy I. N. Povysheniye kachestva bumagi iz makulatury khimicheskimi funktsional'nymi veshchestvami [Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190.
6. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy: uchebnoye posobie* [Analysis of electrokinetic parameters of pulp: a textbook]. Saint-Petersburg: SPbGTURP Publ., 2012. 80 p.
7. Kozhevnikov S. Yu., Kovertinskiy I. N. Mezvolokonnyye elektrostatischekiye svyazi v bumage [Interfiber electrostatic bonds in paper]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202.
8. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona: uchebnoye posobie* [The use of chemical auxiliaries in the production of paper and paperboard: a tutorial]. Saint-Petersburg: SPbGTURP Publ., 2013. 153 p.
9. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Kovertinskiy I. N. *Khimiya bumagi: issledovaniye deystviya uprochnyayushchikh i obezvozhivayushchikh dobavok* [Paper

- chemistry: investigation of the action of hardening and dehydrating additives]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270.
10. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.
 11. Fleysher V. L., Andryukhova M. V., Makarova D. S. Issledovanie protsessa modifikatsii smolyanykh kislot kanifoli dietilentriaminom [Research of the process of modification of rosin acids of rosin with diethylenetriamine]. *Noveyshie dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov: Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Chast' 2* [The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and the production of building materials: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference]. Minsk, 2012, pp. 183–186.
 12. Fleysher V. L., Andryukhova M. V., Makarova D. S. Sintez i svoystva produkta vzaimodeystviya kanifoli i dietilentriamina [Synthesis and properties of the reaction product of rosin and diethylenetriamine]. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2013, no. 4, pp. 156–158.
 13. Fleysher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas' A. V. Sintez novykh polimerov na osnove amidov smolyanykh kislot dlya uprochneniya makulturnykh vidov bumagi [Synthesis of new polymers on the basis of amides of resin acids for hardening of recycled paper types]. *Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4, pp. 134–136.
 14. Andryukhova M. V., Fleysher V. L. Sintez i svoystva sopolimerov dikarbonovykh kislot, poliamina i amidov smolyanykh kislot kanifoli [Synthesis and properties of copolymers of dicarboxylic acids, polyamine and amides of rosin acid rosin]. *Tekhnologiya–2016: Materialy XIX mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Technology–2016: Proceedings of the XIX International Scientific and Technical Conference]. Severodonetsk, 2016, pp. 12–14.
 15. Nakanisi K. *Infrazrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and the structure of organic compounds]. Moscow: Mir Publ., 1965. 186 p.

Поступила в редакцию 24.05.2018

© В. Л. Флейшер, М. В. Андрюхова, Н. В. Черная, О. А. Мисюров, 2018