

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 676.017 (043.3)

НИКОЛАЙЧИК
Ирина Владимировна

**ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БУМАГИ И КАРТОНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2018

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель	Жолнерович Наталья Викторовна , кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»
Официальные оппоненты:	Кузьмич Василий Васильевич , доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Промышленный дизайн и упаковка» учреждения образования «Белорусский национальный технический университет» Письменский Павел Игоревич , кандидат технических наук, ведущий специалист Отдела развития производства Унитарного предприятия «БР-Консалт» Управляющая компания холдинга «Холдинг организаций деревообрабатывающей промышленности»
Оппонирующая организация	Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «15» июня 2018 г. в 11.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу:

220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп. 4.

Тел.: +375 17 327 80 46, факс: +375 17 327 62 17,

e-mail: zholnerovich@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «14 мая» 2018 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

Н.В. Жолнерович

ВВЕДЕНИЕ

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется интенсивным вовлечением в производство вторичных волокнистых полуфабрикатов – макулатуры. Нестабильный фракционный состав и низкие бумагообразующие свойства макулатуры не позволяют получить бумагу и картон с физико-механическими свойствами, сопоставимыми свойствам целлюлозосодержащих видов бумажной и картонной продукции.

Одним из перспективных способов решения этой актуальной задачи является введение в бумажную массу вспомогательных химических соединений, к числу которых относятся карбамидоформальдегидные олигомеры, отличающиеся высокими связующими свойствами, водостойкостью образуемых химических связей, низкой стоимостью и легкой модифицируемостью. Обладая способностью участвовать в образовании дополнительных связей с волокнами, карбамидоформальдегидные олигомеры способствуют улучшению комплекса физико-механических и других свойств бумаги и картона. Однако традиционно применяемые олигомеры характеризуются высоким содержанием свободного формальдегида, ограниченной смешиваемостью с водой и наиболее эффективны при кислом pH, что существенно ограничивает возможность их применения при производстве бумаги и картона в нейтральной среде. В этой связи модификация карбамидоформальдегидных олигомеров, обеспечивающая возможность эффективного их использования в сочетании с функциональными и процессными химикатами для проклейки в нейтральной среде с целью повышения прочностных свойств бумаги и картона, является перспективным способом компенсации потери прочности бумажных материалов из вторичных волокнистых полуфабрикатов и представляет научный и практический интерес.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг. (п. 2, Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 12.04.2015 г. № 166), научному направлению кафедры химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» и выполнялась в рамках государственной программы прикладных исследований «Химические технологии и материалы» по заданию №12/11 (ГБ 11-116) «Создание ресурсо- и энергосберегающих технологий получения высокоэффективных композиционных материалов из растительного сырья для целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и химической промышленности» (№ гос. регистрации 20111568,

17.01.2011–31.12.2013); гранта Министерства образования Республики Беларусь по ГБ 14-016 «Применение отечественных азотсодержащих соединений для упрочнения макулатурных видов бумаги, выпускаемых на предприятиях концерна «Беллесбумпром» (№ гос. регистрации 20141083, 09.02.2014–31.12.2014).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – разработка научно-обоснованной технологии получения бумаги и картона с улучшенными физико-механическими свойствами на основе применения новых модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров.

Задачи исследования:

– разработать технологический режим модификации карбамидоформальдегидных олигомеров в присутствии ϵ -капролактама, обеспечивающий пониженное содержание свободного формальдегида и повышенную смешиваемость с водой полученных продуктов, с целью применения их в композиции бумаги и картона для повышения их физико-механических свойств;

– изучить электрокинетические свойства бумажных масс и их способность к обезвоживанию в зависимости от содержания в дисперсных системах карбамидоформальдегидных олигомеров, модифицированных при различном соотношении карбамид : ϵ -капролактама;

– исследовать влияние модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров на физико-механические свойства бумаги и картона в зависимости от состава бумажных масс и систем применяемых функциональных и процессных реагентов;

– разработать технологический режим применения модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, обеспечивающий повышение физико-механических свойств бумаги и картона при сохранении их гидрофобных свойств в присутствии системы реагентов для проклейки в нейтральной среде и провести опытно-промышленные испытания.

Объект исследования – бумажные массы, отличающиеся содержанием в композиции модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров с различным количественным соотношением карбамид : ϵ -капролактама в их составе, и изготовленные из них образцы бумаги и картона.

Предмет исследования – электрокинетические явления, происходящие в бумажной массе, содержащей модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры, и их влияние на физико-механические свойства бумаги и картона.

Научная новизна состоит в установлении влияния новых модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров на механизм их взаимодействия с компонентами бумажной массы, приводящего к образованию дополнительных межволоконных связей в структуре бумаги (картона) за счет повышения

реакционной способности олигомеров. Это в совокупности обеспечивает повышение комплекса физико-механических свойств бумаги и картона, полученных при проклейке бумажных масс в нейтральной среде.

Положения, выносимые на защиту:

– технологический режим модификации карбамидоформальдегидных олигомеров с мольным соотношением карбамид : формальдегид 1 : 2 и количественным соотношением карбамид : ϵ -капролактам от 1 : 0,16 до 1 : 0,5, обеспечивающий снижение массовой доли свободного формальдегида от 1,3 до 0,43%, увеличение смешиваемости олигомеров с водой в соотношении по объему до 1 : 500 и повышение их способности к образованию поперечных связей;

– зависимости изменения электрокинетических свойств бумажных масс, обуславливающие снижение катионной потребности и интенсификацию обезвоживания дисперсных систем в присутствии модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров в результате достижения системой изоэлектрического состояния за счет снижения ζ -потенциала волокон до $-9,25$ мВ;

– установленные зависимости изменения свойств бумаги и картона от содержания модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров в композиции бумажных масс, обусловившие выбор эффективной системы применяемых функциональных и процессных химикатов, позволяющих получать бумагу и картон в нейтральной среде с улучшенным комплексом физико-механических и гидрофобных свойств;

– технологический режим применения модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, включающий последовательное дозирование в бумажную массу системы реагентов для нейтральной проклейки (модифицированный катионный крахмал (8,2 кг/т), димеры алкилкетена (3,1 кг/т) и модифицированный ϵ -капролактамом карбамидоформальдегидный олигомер (6,1 кг/т)), обеспечивающий повышение физико-механических свойств бумаги и картона, а именно: разрывной длины на 10%, поглощения энергии при разрыве на 45%, индекса сопротивления сжатию на коротком расстоянии на 20%, и снижение впитываемости при одностороннем смачивании на 12% при одновременном ускорении процесса обезвоживания в 1,5 раза и снижении содержания взвешенных веществ в подсеточной воде на 25%.

Личный вклад соискателя заключается в поиске, систематизации и анализе научной литературы по теме диссертации, выборе объекта и предмета исследования, участии в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке публикаций и проведении опытно-промышленных испытаний разработанной технологии.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты исследования доложены на: V научной конференции

студентов, магистрантов и аспирантов БГТУ «Наука – шаг в будущее» (г. Минск, 7–8 октября 2011 г.), Международных научно-технических конференциях «Техника и технология защиты окружающей среды» (г. Минск, 26–27 октября 2011 г.), «Научные стремления – 2011» (г. Минск, 14–18 ноября 2011 г.), «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (г. Минск, 22–23 ноября 2012 г.), «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (г. Минск, 26–28 ноября 2014 г.), «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (г. Минск, 18–20 ноября 2015 г.), III научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (г. Архангельск, 9–11 сентября 2015 г.), «Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия» (г. Минск, 4–6 апреля 2017 г.), XXII International Symposium in the Field of Pulp, Paper, Packaging and Graphics (Belgrade, June 13th–16th 2017), IV научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (г. Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.), а также научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (2012–2016 гг.).

Опубликованность результатов диссертации. По вопросам, относящимся к теме диссертации, опубликовано 23 печатные работы, в том числе 5 статей в научных журналах (2,1 авт. листов), входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 11 материалов конференций и 6 тезисов докладов, получено положительное решение на выдачу патента Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает оглавление (3 с.), перечень условных обозначений (4 с.), введение (1 с.), общую характеристику работы (4 с.), 5 глав (163 с.), заключение (2 с.), библиографический список (13 с.) и 5 приложений (32 с.). Содержание работы изложено на 133 с. машинописного текста. Работа содержит 62 рисунка (42 с.), 25 таблиц (13 с.), библиографический список, состоящий из 128 использованных источников (10 с.) и 23 собственных работ соискателя (3 с.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу состояния исследований в области получения карбамидоформальдегидных олигомеров и применения их для повышения прочности и влагопрочности бумаги и картона. Установлено, что применяемые

олигомеры отличаются зарядом частиц и механизмом взаимодействия с компонентами бумажной массы. Однако отсутствует информация о способах увеличения упрочняющего действия этих соединений в производстве бумаги и картона.

В то же время используемые карбамидоформальдегидные олигомеры обладают недостаточной растворимостью в воде и некоторой токсичностью, что сдерживает их применения в технологии бумаги и картона. По-нашему мнению, повысить упрочняющее действие и устранить указанные недостатки возможно путем модификации карбамидоформальдегидных олигомеров лактамом ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -капролактам).

На основании анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и основные направления исследований по теме диссертационной работы.

Во второй главе приведено обоснование выбора и описание объектов и методов исследований. Объектом исследований являлись бумажные массы, представляющие собой дисперсные системы, полученные из первичных (целлюлоза сульфатная беленая из хвойных пород древесины (ГОСТ 9571-89), термомеханическая масса ГОСТ 16489-78) и вторичных (макулатура (ГОСТ 10700-97)) волокнистых полуфабрикатов, содержащие в композиции функциональные (проклеивающее вещество на основе алкилкетен димеров Hydrores 225YP и катионный крахмал Hi-Cat C 323A) и процессные химикаты (сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85) и полиоксихлорид алюминия Mareclean 110 (ТУ 2152-164-05763458-93)), а также исследуемые модифицированные КФО.

Идентификация химического состава синтезированных карбамидоформальдегидных олигомеров осуществлялась методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «Thermo Nicolet», США). Изучение устойчивости к термоокислительной деструкции исследуемых карбамидоформальдегидных олигомеров и оценка способности их к образованию поперечных связей в процессе сушки бумаги осуществляли с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1 HT/319 METTLER TOLEDO Instruments и метода определения равновесной степени набухания.

Электрокинетические свойства исследуемых дисперсных систем определяли на анализаторе заряда частиц CAS и анализаторе ξ -потенциала целлюлозных волокон FPA (AFG Analytic GmbH, Германия).

Образцы бумаги и картона изготавливали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Ernst Naage, Германия), позволяющем моделировать различные режимы работы бумагоделательной машины. Физико-механические свойства полученных образцов бумаги и картона характеризовали показателями в соответствии с ISO 1924/24, SCAN P67, TAPPI T494 и определяли на горизонтальной («Lorentzen & Wettre», Швеция) и вертикальной (M 350-5CT «Testometric», Великобритания) разрывных машинах, а также на приборе для определения сжатия на коротком расстоянии («Lorentzen & Wettre», Швеция) по методу

SCAN-P 46:83, ISO 9895. Для оценки гидрофобных свойств исследуемых образцов бумаги и картона использовали аппарат Кобба (ГОСТ 12605-97).

Статистическая обработка экспериментальных данных и визуализация полученных математических моделей выполнены с использованием пакета MS Excel.

Третья глава посвящена разработке режима модификации КФО и изучению физико-химических свойств исследуемых КФО в зависимости от содержания ϵ -капролактама в их композиции и исследованию взаимодействия полученных продуктов с различными волокнистыми полуфабрикатами. Синтез КФО, модифицированных ϵ -капролактамом, осуществляли с использованием карбамидоформальдегидного концентрата (ТУ 2181-032-00203803-2003) при постоянном мольном соотношении карбамида к формальдегиду 1 : 2 (таблица 1). Количественное соотношение карбамида к ϵ -капролактаму варьировалось в диапазоне (1 : 0,16) ... (1 : 0,5).

Таблица 1. – Физико-химические свойства исследуемых образцов КФО (№ 1–№ 6)

Наименование показателя	Исследуемые образцы модифицированных КФО					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Мольное соотношение карбамид : формальдегид	1 : 2					
Количественное соотношение карбамид : ϵ -капролактама	1 : 0,5	1 : 0,33	1 : 0,25	1 : 0,20	1 : 0,16	1 : 0
Коэффициент рефракции	1,4455	1,4430	1,4380	1,4475	1,4500	1,4530
Концентрация водородных ионов, pH	8,1	7,8	8,0	8,0	7,5	7,8
Условная вязкость при (20,0 \pm 0,5) °С по ВЗ-4, с	21	20	20	25	34	34
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,43	0,54	0,67	0,78	0,85	1,30
Смешиваемость КФО с водой при (20 \pm 1)°С в соотношении по объему «КФО : вода»	1 : 500	1 : 100	1 : 100	1 : 50	1 : 30	1 : 30

Как видно из таблицы 1, увеличение содержания модификатора в композиции КФО позволило снизить массовую долю свободного формальдегида в 3 раза и повысить смешиваемость с водой полученных КФО за счет присоединенной по реакционному центру азота гидролизованной молекулы ϵ -капролактама, содержащей полярную карбоксильную группу, к метилольной группе молекулы КФО. Это подтверждается на ИК-спектрах увеличением интенсивности полос поглощения при 2959 см⁻¹ и 2851 см⁻¹, присущих валентным колебаниям метиленовых групп –СН₂–, и свидетельствует о появлении в молекуле новых метиленовых связей, соответствующих ассиметричным валентным колебаниям, обусловленных взаимодействием олигомеров с ϵ -аминокапроновой кислотой.

Установленные методом дифференциально-термогравиметрического анализа температуры начала (T_1), конца (T_3) и полупериода (T_2) разложения отверженных образцов исследуемых КФО, а также температуры их максимальной скорости (T_{max}) потери массы, указывают на повышение устойчивости к термоокислительной деструкции полученных олигомеров. Выполненный по методу Бройдо расчет энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) исследуемых олигомеров (таблица 2) показал увеличение указанного параметра в 1,9 раза, что можно объяснить увеличением реакционной способности КФО при введении в композицию ϵ -капролактама.

Таблица 2. – Термические и энергетические характеристики КФО

Наименование полимерной системы	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C	T_{max} , °C	E_d , кДж/моль
немодифицированный образец КФО (№6)	153	268	293	266	23
модифицированный образец КФО (№1)	158	273	297	275	43

Установлено, что равновесная степень набухания в воде отверженной пленки модифицированного КФО (№ 1) ниже на 28% равновесной степени набухания немодифицированного образца (№ 6) (рисунок 1) и составляет 31,2%. Это может быть обусловлено повышением плотности пространственной сетки отвержденного полимера за счет увеличения плотности сшивки, что, в свою очередь, создает предпосылки для образования дополнительных поперечных связей между молекулами модифицированных олигомеров на стадии сушки бумаги и картона и будет способствовать повышению их прочностных свойств.

Методом потенциометрического титрования получено, что водные растворы исследуемых образцов модифицированных КФО имеют анионный характер. Как видно из рисунка 2, при увеличении содержания ϵ -капролактама в композиции КФО наблюдается снижение катионной потребности их 0,1%-ных водных растворов от 23,6 до 8,0 мл/л, что свидетельствует об уменьшении электроотрицательности исследуемых КФО и будет способствовать снижению электростатического барьера при взаимодействии их с отрицательно заряженными в водной среде волокнами бумажной массы.

Установлено, что изменение ζ -потенциала волокон целлюлозы в зависимости от начальной концентрации олигомера ($\ln C$) в системе (рисунок 3а) имеет экстремальный характер с минимумом $-25,6$ мВ для КФО с содержанием ϵ -капролактама в соотношении карбамид : ϵ -капролактама 1 : 0,5 и $-26,5$ мВ для КФО с содержанием ϵ -капролактама в соотношении карбамид : ϵ -капролактама 1 : 0,16

в диапазоне концентраций от $\ln C=3$ (соответствует содержанию КФО 0,4% от а.с.в.) до $\ln C=3,91$ (1,0% от а.с.в.).

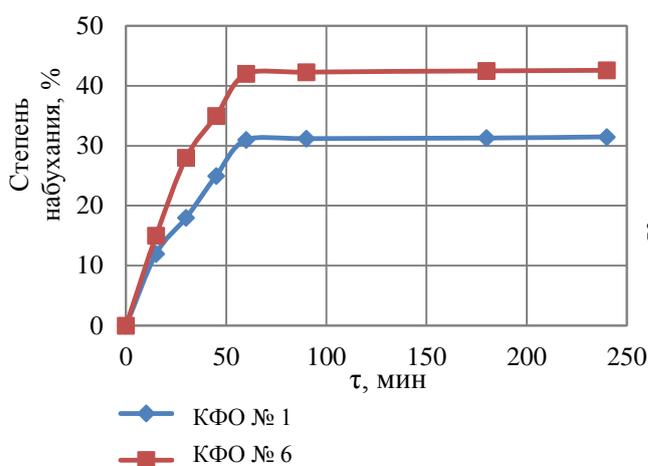


Рисунок 1. – Зависимость степени набухания отверженных пленок КФО от времени

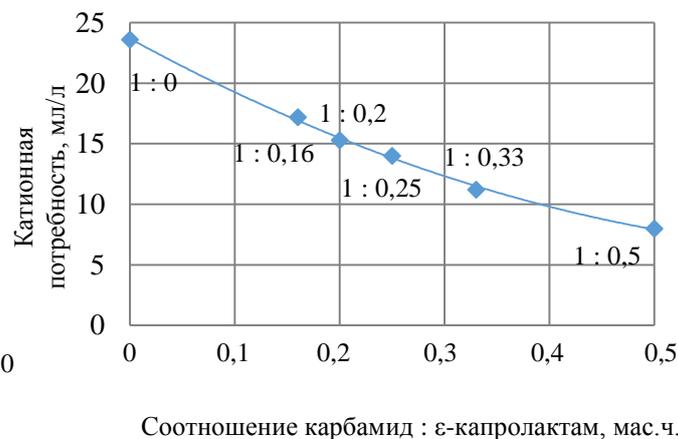


Рисунок 2. – Изменение катионной потребности 0,1%-ых растворов олигомеров в зависимости от содержания ε-капролактама в их композиции

Сравнительный анализ изменения электрокинетических свойств (рисунок 3) и способности к обезвоживанию дисперсных систем на основе целлюлозных волокон, в зависимости от начальной концентрации исследуемых КФО в системе показал, что введение в бумажную массу модифицированных КФО с содержанием ε-капролактама в соотношении карбамид : ε-капролактама 1 : 0,5 в количестве от $\ln C=2,33$ (0,2% от а.с.в.) до $\ln C=3,91$ (1,0% от а.с.в.) приводит к снижению ее катионной потребности от 22,5 до 19,7 мл/л (рисунок 3б) и ускорению обезвоживания от 20 до 33,3 см³/с. Такое поведение дисперсной системы на основе целлюлозы обусловлено присутствием в композиции исследуемых КФО. В водной среде поверхность целлюлозных волокон имеет отрицательный заряд, обусловленный образованием двойного электрического слоя (ДЭС). Вследствие отрицательного характера заряда модифицированных КФО взаимодействие с целлюлозными волокнами можно объяснить их адсорбцией на поверхности волокон вследствие ион-дипольного взаимодействия с участием диполей воды. При этом, так как волокна сильно гидратированы, прочно удерживаемые поверхностью волокна несколько молекул воды, вероятно, не вытесняются при адсорбции модифицированных олигомеров. Последующее увеличение содержания КФО в композиции бумажной массы более $\ln C=3,91$ демонстрирует рост ее катионной потребности, что говорит о перераспределении ионов в диффузной части двойного электрического слоя в присутствии КФО.

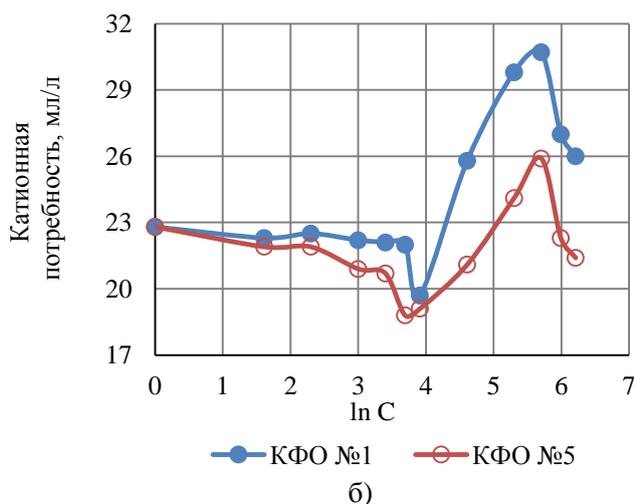
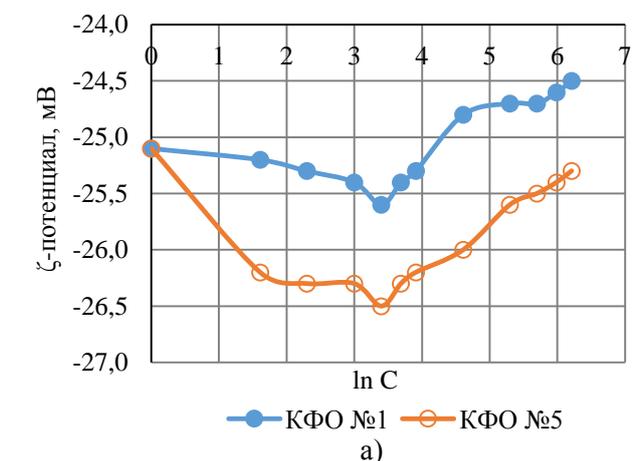


Рисунок 3. – Изменение ζ -потенциала волокон целлюлозы (а) и катионной потребности (б) в зависимости от начальной концентрации КФО ($\ln C$)

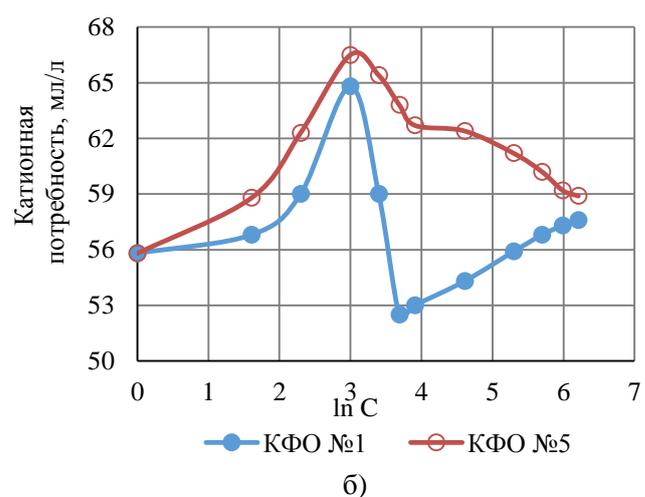
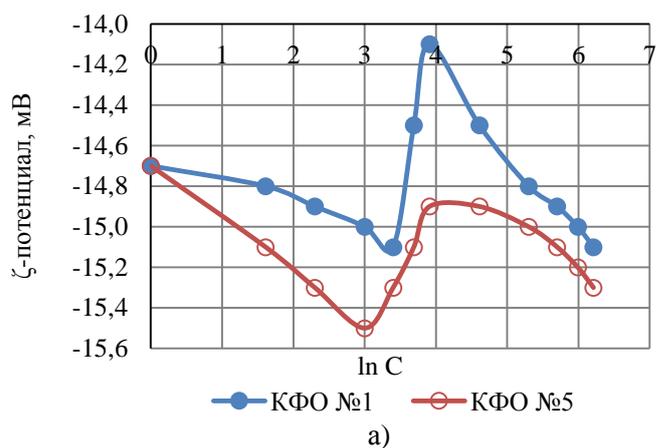


Рисунок 4. – Изменение ζ -потенциала волокон макулатуры (а) и катионной потребности (б) в зависимости от начальной концентрации КФО ($\ln C$)

Для дисперсной системы из вторичного волокна на кривых изменения ζ -потенциала волокон (рисунок 4а) и катионной потребности (рисунок 4б) от начальной концентрации КФО в области концентраций от $\ln C=2,3$ (0,2% от а.с.в.) до $\ln C=3,69$ (0,8% от а.с.в.) наблюдается 2 экстремума. При чем следует отметить, что увеличение содержания ϵ -капролактама в композиции КФО приводит к более существенному снижению величины ζ -потенциала волокон макулатуры. Кроме того, резкое повышение от 55,8 до 64,8 мл/л, а затем падение до 52,5 мл/л показателя катионной потребности свидетельствует о происходящих коллоидно-химических взаимодействиях в присутствии КФО и, вероятно, связано с перераспределением противоионов во внешнем адсорбционном слое и в диффузной части двойного электрического слоя волокон макулатуры. Изменение характера зависимости ζ -потенциала волокон и катионной потребности в случае использования волокон макулатуры, вероятно, обусловлено присутствием значительного количества анионных загрязнений (интерферирующих веществ) в исходной системе, о чем свидетельствует значение ее катионной

потребности равное 55,8 мл/л, что более чем в два раза превышает величину катионной потребности бумажной массы на основе целлюлозы, равную 22,8 мл/л.

В присутствии системы реагентов для проклейки в нейтральной среде (катионного крахмала и проклеивающего вещества на основе алкилкетен димеров) увеличение содержания КФО (образцы КФО № 1 и № 2) в композиции бумажной массы от 0 до 0,5% от а.с.в. способствует увеличению значения ζ -потенциала волокон макулатуры (рисунок 5) и приближению дисперсной системы к изоэлектрическому состоянию. В то же время при содержании ϵ -капролактама в составе КФО менее 1 : 0,33 (образцы КФО № 3–№ 6) ζ -потенциал волокон макулатуры изменяется незначительно или снижается в исследуемом диапазоне расходов, что вероятно обусловлено увеличением электроотрицательности исследуемых КФО при уменьшении содержания ϵ -капролактама в их составе.

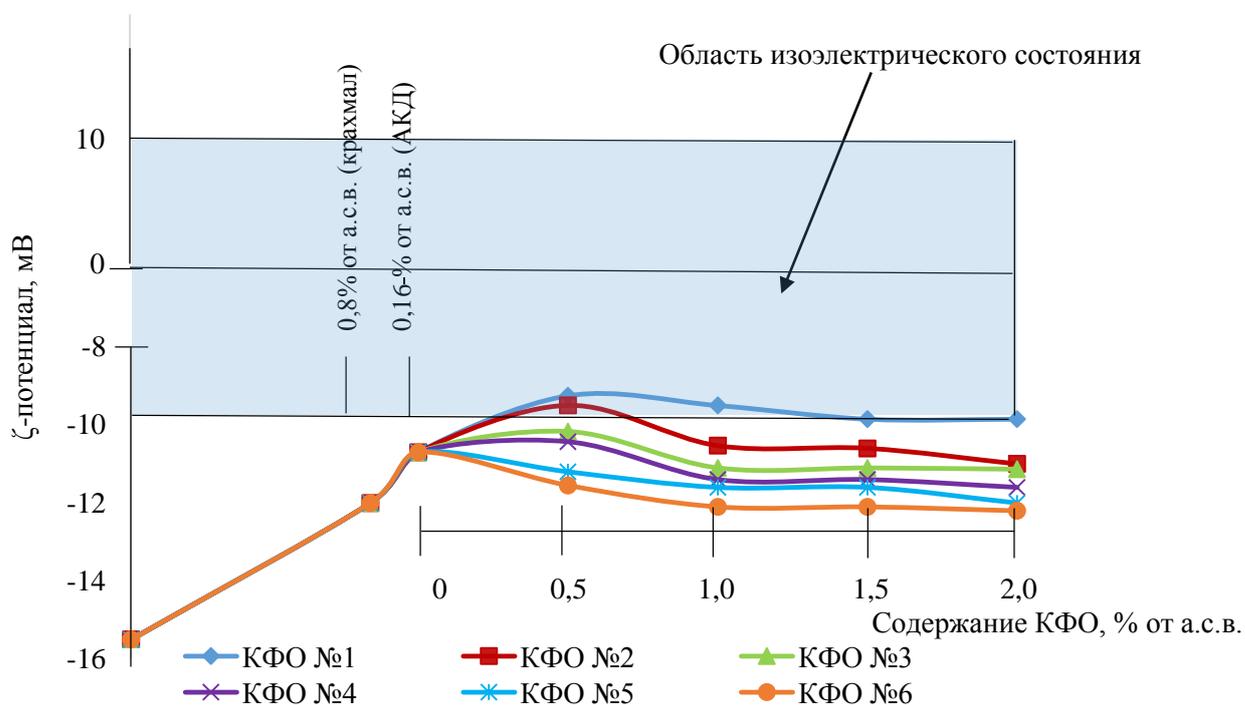


Рисунок 5. – Изменение электрокинетического потенциала бумажной массы в зависимости от содержания и состава КФО в присутствии катионного крахмала и проклеивающего вещества на основе алкилкетен димеров

Полученные результаты свидетельствуют о том, что последовательное дозирование катионного крахмала, проклеивающего вещества на основе алкилкетен димеров и КФО, вероятно, приводит к следующим взаимодействиям: катионный крахмал нейтрализует анионные загрязнения и частично адсорбируется отрицательно заряженной поверхностью волокон; частицы проклеивающего вещества на основе алкилкетен димеров, несущие положительный заряд, также адсорбируются поверхностью волокон, не расходуясь при этом на обменные реакции с интерферирующими веществами; добавляемый на завершающей стадии КФО адсорбируется поверхностью целлюлозных волокон за счет ион-

дипольного взаимодействия, дополнительно удерживаясь в результате электростатического взаимодействия на катионных центрах волокон, образуемых в результате предшествующего закрепления на них катионного крахмала и проклеивающего вещества. Удержанный таким образом в структуре бумажного полотна модифицированный КФО при сушке будет способствовать повышению физико-механических свойств бумаги и картона за счет образования дополнительных межволоконных водородных связей и повышения количества поперечных связей при отверждении модифицированных олигомеров.

Четвертая глава посвящена разработке технологического режима применения карбамидоформальдегидных олигомеров, модифицированных ϵ -капролактамом, в композиции бумажной массы для повышения физико-механических свойств, влагопрочности и гидрофобности бумаги и картона.

На первом этапе исследовано влияние синтезированных олигомеров (таблица 1) на изменение комплекса физико-механических свойств образцов бумаги, изготовленных из непроклеенных бумажных масс на основе целлюлозы, термомеханической массы и макулатуры.

Установлено, что разрывная длина и поглощение энергии при разрыве образцов бумаги существенно зависят от вида используемого волокнистого полуфабриката (рисунок 6). В то же время при увеличении содержания ϵ -капролактама в составе КФО от 1 : 0,16 до 1 : 0,5 наблюдается увеличение разрывной длины и поглощения энергии при разрыве образцов бумаги из целлюлозы от 8500 до 9110 м и от 120,5 до 161,2 Дж/м² соответственно, из термомеханической массы от 3000 до 3169 м и от 14,9 до 21,3 Дж/м² соответственно, из макулатуры от 3250 до 3555 м и от 20,3 до 29,3 Дж/м² соответственно при содержании исследуемых олигомеров в непроклеенной бумажной массе в количестве 0,5% от а.с.в. Однако полученные образцы характеризовались низкими значениями влагопрочности и впитываемости при одностороннем смачивании, что обусловило выполнение дальнейших исследований, направленных на оценку влияния исследуемых КФО на изменение комплекса свойств бумаги, изготовленной из проклеенных бумажных масс.

Важно отметить, что научный и практический интерес представляет изучение влияния модифицированных ϵ -капролактамом КФО на изменение физико-механических и гидрофобных свойств бумаги (элементарных слоев картона) при проклейке бумажной массы в нейтральной среде, что обусловлено практически повсеместным переходом предприятий на изготовление бумаги и картона при нейтральном рН. Кроме того, увеличение доли использования макулатуры в качестве сырья для широкого ассортимента выпускаемой продукции обуславливает практический интерес выполнения дальнейших исследований с использованием данного вида волокнистого полуфабриката.

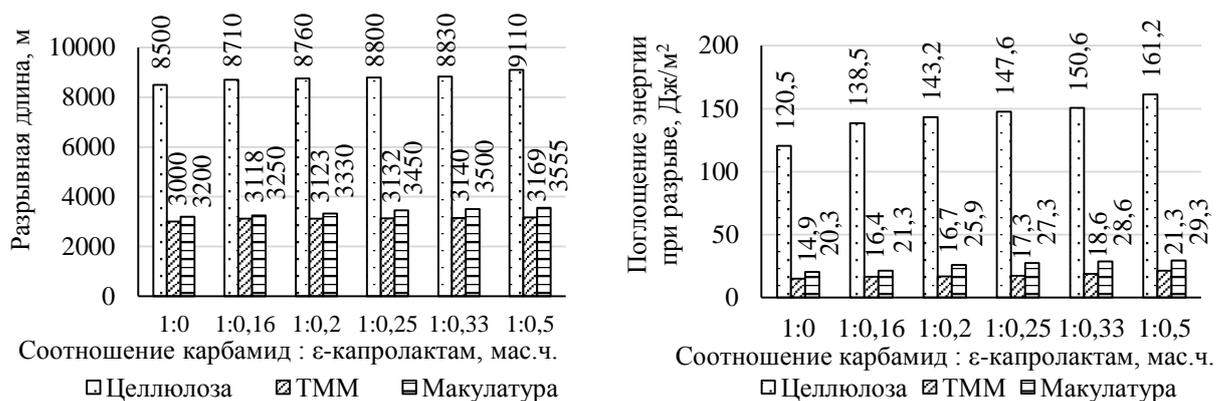


Рисунок 6. – Влияние содержания ε-капролактама в составе КФО в бумажных массах на прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) в зависимости от вида волокнистого полуфабриката

Второй этап был посвящен сравнительной оценке влияния модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, отличающихся количественным содержанием в них модификатора, на изменение показателей качества образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из непроклеенных и проклеенных в нейтральной среде бумажных масс на основе макулатуры марки МС-5Б. Для проклейки бумажных масс в нейтральной среде в композицию последовательно дозировали катионный крахмал (КК) в количестве 0,8% от а.с.в. и проклеивающее вещество на основе алкилкетен димеров (АКД) в количестве 0,16% от а.с.в. Расход модифицированного КФО варьировали от 0 до 2,0% от а.с.в. Величина pH проклеенных бумажных масс составляла 7,1–7,2.

Получено, что при расходе КФО в композиции бумажной массы 0,5% от а.с.в. с увеличением содержания ε-капролактама в его составе в соотношении от 1 : 0,16 до 1 : 0,5 значения индекса сопротивления сжатию и разрушающего усилия в сухом состоянии клееных образцов бумаги и картона (рисунок 7) возрастают от 26,69 до 30,17 кНм/кг и от 62 до 75 Н соответственно и неклееных образцов бумаги и картона – от 17,2 до 20,6 кНм/кг и от 55 до 63 Н соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается для показателей разрывная длина и поглощение энергии при разрыве образцов бумаги (картона). При этом наибольший прирост показателей прочности образцов наблюдается при содержании ε-капролактама в составе КФО в соотношении 1 : 0,5. Это может быть обусловлено повышением эффективности взаимодействия КФО при таком соотношении модификатора вследствие, как показано ранее, снижения их электроотрицательности и повышения реакционной способности в результате модификации.

При этом впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных при содержании КФО в ком-

позиции проклеенной бумажной массы в количестве 0,5% от а.с.в. с увеличением содержания ϵ -капролактама в его составе в соотношении от 1 : 0,16 до 1 : 0,5 снижается от 30,0 до 25,5 г/м².

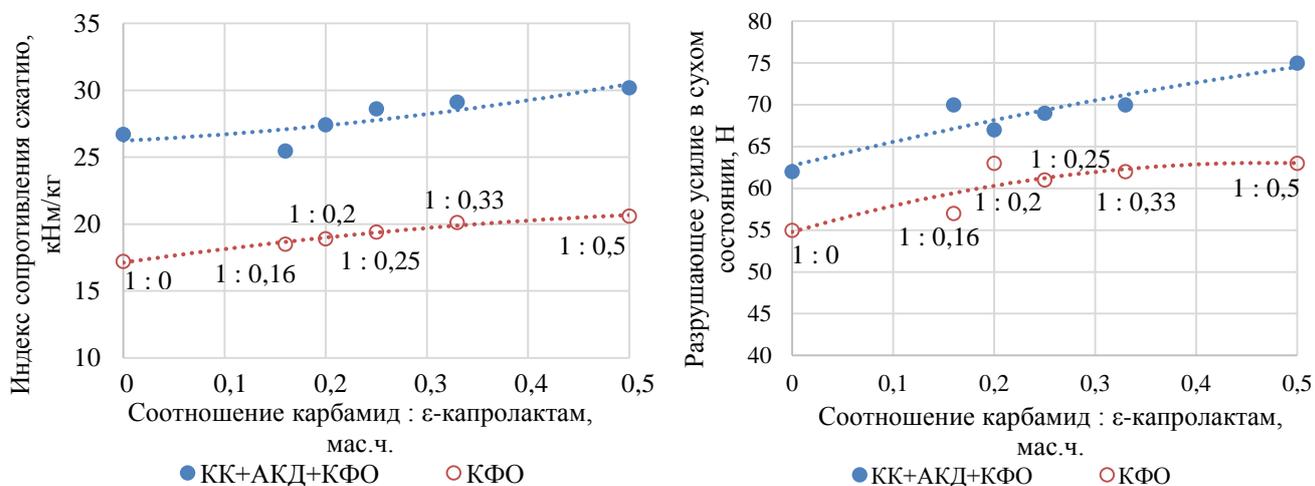


Рисунок 7. – Влияние содержания ϵ -капролактама в составе КФО на индекс сопротивления сжатию и разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (элементарных слоев картона)

В тоже время влагопрочность исследуемых образцов бумаги (элементарных слоев картона) изменяется незначительно и составляла 7,9–10,8%. Полученные данные свидетельствуют о достижении наиболее высоких значений комплекса физико-механических показателей качества образцов бумаги (картона) при использовании в их композиции КФО № 1 с количественным соотношением карбамид : ϵ -капролактама 1 : 0,5.

На третьем этапе исследовано влияние КФО № 1 на свойства бумаги (элементарных слоев картона) и эффективность их применения в сочетании с различными системами реагентов (рисунок 8). Для этого были подготовлены образцы бумажных масс на основе макулатуры, содержащие в композиции последовательно дозируемые следующие химикаты:

- катионный крахмал (0,8% от а.с.в.) → проклеивающее вещество на основе АКД (0,16% от а.с.в.) → КФО № 1
- проклеивающее вещество (АКД) (0,16% от а.с.в.) → КФО № 1
- проклеивающее вещество (АКД) (0,16% от а.с.в.) → КФО № 1 → сульфат алюминия (СА) (3,0% от а.с.в.);
- проклеивающее вещество (АКД) (0,16% от а.с.в.) → КФО № 1 → полиоксихлорид алюминия Mareclean 110 (0,1% от а.с.в.).

Содержание модифицированного КФО № 1 в исследуемых дисперсных системах варьировали в диапазоне от 0 до 2,0% от а.с.в.

Получено, что модифицированные ϵ -капролактамом КФО в отличие от традиционно применяемых проявляют эффективность в области нейтральных

значений рН. Это является важным преимуществом полученных олигомеров при использовании их в сочетании с проклеивающим веществом на основе алкилкетен димеров, предназначенным для проклейки бумажных масс в нейтральной среде.

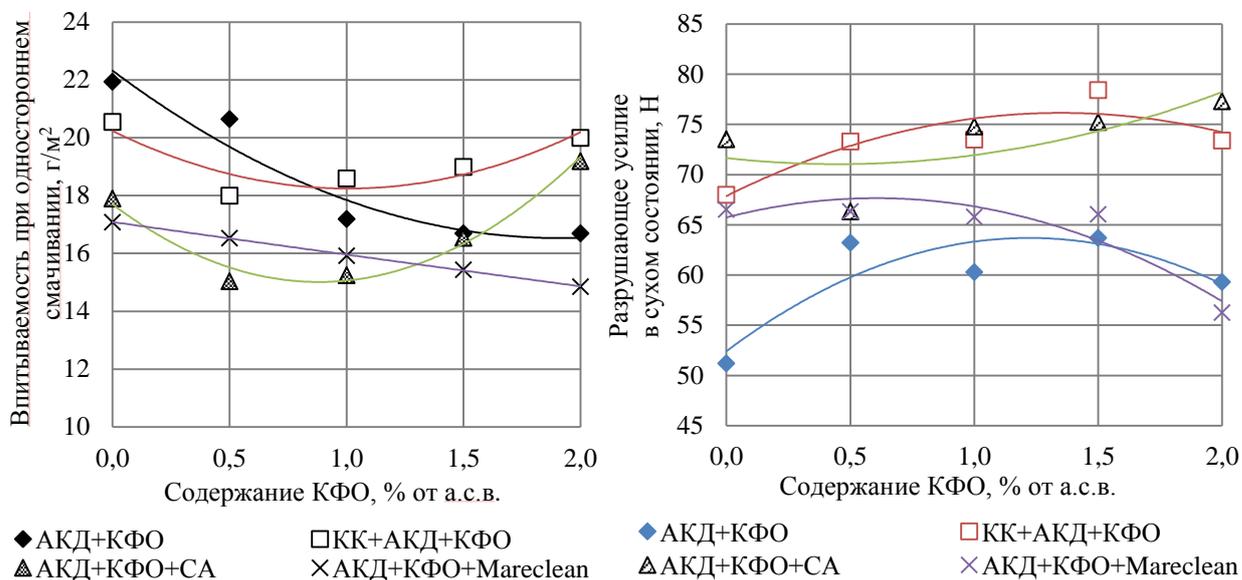


Рисунок 8. – Влияние содержания КФО № 1 на впитываемость при одностороннем смачивании и разрывную длину образцов бумаги (элементарных слоев картона)

Сопоставительный анализ полученных результатов (рисунок 8) свидетельствует о том, что величина разрушающего усилия в сухом состоянии образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из проклеенных бумажных масс в присутствии катионного крахмала выше значений указанного показателя для образцов бумаги и картона, полученных без использования крахмала. Однако прирост данного показателя выше на 16% для образцов бумаги (элементарных слоев картона), не содержащие в своей композиции катионного крахмала. Незначительному изменению разрушающего усилия в сухом состоянии образцов бумаги способствует применение в композиции бумажной массы сульфата алюминия и полиоксихлорида алюминия. В тоже время гидрофобность образцов бумаги, полученных на основе дисперсных систем без катионного крахмала выше, о чем свидетельствует уменьшение показателя впитываемости при одностороннем смачивании от 21,0 до 16,7 г/м² с увеличением расхода исследуемого олигомера.

Улучшение прочностных свойств образцов бумаги (картона) при использовании в композиции исследуемых олигомеров может быть обусловлено, по нашему мнению, участием олигомеров в образовании дополнительных межволоконных водородных связей и дополнительном образовании полимерной трехмерной сетки отвержденного олигомера на стадии сушки бумаги за счет

повышения способности модифицированных КФО к поперечной сшивке в результате их модификации.

Однако, как показали полученные результаты величина физико-механических показателей качества образцов бумаги (картона) существенно зависит от применяемых систем реагентов и содержания модифицированного КФО в композиции бумажной массы и требует оптимизации расходных параметров процесса изготовления бумаги (картона) с применением модифицированного КФО.

На четвертом этапе была выполнена оптимизация расходных параметров технологического процесса применения модифицированного КФО в сочетании с системой реагентов (катионный крахмал и проклеивающее вещество на основе алкилкетен димеров) для нейтральной проклейки. Задачей оптимизации являлось определение такого сочетания расходов применяемых химикатов при изготовлении бумаги (элементарных слоев картона) из вторичного волокна, при котором достигается требуемый комплекс физико-механических свойств в определенной области факторного пространства за счет минимизации целевой функции затрат.

Организационной основой математического описания плана эксперимента являлся план Коно, позволяющий при небольшом количестве определений получить достаточно полную информацию о значениях исследуемых показателей в исследуемом факторном пространстве.

В качестве независимых управляемых переменных были выбраны следующие факторы: содержание в композиции бумажной массы АКД (X_1 , % от а.с.в.), катионного крахмала (X_2 , % от а.с.в.) и исследуемого КФО № 1 (X_3 , % от а.с.в.).

При нахождении оптимальных значений выбранных переменных критериями оптимизации являлись следующие показатели качества образцов бумаги: разрывная длина (Y_1 , км); поглощение энергии при разрыве (Y_2 , Дж/м²); индекс сопротивления сжатию (Y_3 , кНм/кг). Результаты решения задачи оптимизации и достигаемые при этом показатели качества бумаги (элементарных слоев картона) приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Результаты решения задачи оптимизации и достигаемые при этом показатели бумаги и картона

Факторы			Значение частных функций полезности			Значение глобального критерия оптимизации
X_1 , % от а. с. в.	X_2 , % от а. с. в.	X_3 , % от а. с. в.	Y_1 , км	Y_2 , Дж/м ²	Y_3 , кНм/кг	W_i
0,08	0,7	0,35	6,82	66,70	29,87	0,96

Найденные оптимальные расходные параметры легли в основу рекомендуемого технологического режима изготовления бумаги и картона в лабораторных условиях. Так, при производстве бумаги и картона согласно рекомендован-

ного технологического режима в волокнистую суспензию вводят последовательно катионный крахмал в количестве 8,2 кг/т, проклеивающее вещество на основе алкилкетен димеров 3,1 кг/т и КФО, модифицированный при количественном соотношении карбамид : ϵ -капролактан 1 : 0,5, в количестве 6,1 кг/т.

В пятой главе приведены результаты испытаний образцов картона для жестких книжных переплетов, изготовленных с использованием в композиции модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, полученные в производственной лаборатории унитарного предприятия «ЦБК-Картон» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои».

Показана практическая целесообразность применения карбамидоформальдегидных олигомеров, модифицированных в соотношении карбамид : ϵ -капролактан 1 : 0,5, в композиции макулатурного картона в сочетании с системой реагентов для нейтральной проклейке для улучшения прочностных и гидрофобных свойств картона.

Сравнительная оценка показателей качества образцов картона показала, что применение модифицированного КФО в композиции картона для жестких книжных переплетов способствует повышению предела прочности при растяжении от 18,9 до 24,3 МПа, предела прочности при расслаивании от 92,0 до 97,3 кПа и сопротивлению изгибу от 2300 до 2400 мН и при сохранении значительного показателя впитываемости при одностороннем смачивании на уровне требований действующих технических условий.

Важно отметить, что использование разработанного продукта на основе модифицированных КФО в условиях УП «ЦБК-Картон» не приводит к существенному изменению технологии изготовления картона для жестких книжных переплетов, принятой на данном предприятии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработан технологический режим модификации карбамидоформальдегидных олигомеров при мольном соотношении карбамид : формальдегид 1 : 2 и количественном соотношении карбамид : ϵ -капролактан в диапазоне от 1 : 0,16 до 1 : 0,5, обеспечивающий снижение массовой доли свободного формальдегида от 1,3 до 0,43% в полученном продукте, повышение их предельной смешиваемости с водой до соотношения по объему 1 : 500 и увеличение плотности поперечной сшивки отвержденных олигомеров за счет повышения их реакционной способности [2, 3, 13, 15, 16, 23];

2. Установлены зависимости изменения ζ -потенциала волокон целлюлозы, ТММ, макулатуры, катионной потребности и способности к обезвоживанию бумажных масс на их основе, от соотношения карбамид : ϵ -капролактан в

композиции КФО, обуславливающие при содержании олигомеров в количестве 0,5% от а.с.в. возможность достижения дисперсной системой изоэлектрического состояния за счет повышения ζ -потенциала волокон до $-9,25$ мВ, снижения катионной потребности дисперсионной среды до $52,3$ мл/л и ускорения обезвоживания бумажной массы до $28,2$ см³/с [6, 8, 10, 21];

3. Установлено, что применение модифицированных КФО в композиции бумажных масс, отличающихся составом и содержащих различные системы применяемых функциональных (катионный крахмал, димеры алкилкетенов) и процессных (сульфат алюминия, полиоксихлорид алюминия) реагентов, обеспечивает повышение разрывной длины образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 10–20%, сопротивления разрыву на 10–15%, поглощения энергии при разрыве на 35–45%, индекса сопротивления сжатию на коротком расстоянии на 10–25% [1, 4, 5, 7, 11, 17, 19, 20, 22];

4. Разработан технологический режим применения модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров в композиции бумажной массы в сочетании с системой реагентов для нейтральной проклейки, основанный на последовательном введении в волокнистую суспензию модифицированного катионного крахмала ($8,2$ кг/т), димеров алкилкетена ($3,1$ кг/т) и модифицированного при соотношении карбамид : ϵ -капролактан 1 : 0,5 карбамидоформальдегидного олигомера ($6,1$ кг/т), способствующий улучшению формования бумажного полотна за счет ускорения обезвоживания бумажной массы и повышению прочности (разрывной длины на 10%, поглощения энергии при разрыве на 45%, индекса сопротивления сжатию на коротком расстоянии на 20%) и гидрофобности (впитываемости при одностороннем смачивании на 25%) бумаги и картона [9, 12, 14, 18].

Рекомендации к практическому использованию результатов

Разработанная технология применения модифицированных КФО может быть использована на предприятиях, выпускающих бумагу и картон на основе макулатуры. Выполненные в производственной лаборатории УП «ЦБК-Картон» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» испытания позволяют сделать заключение, что применение модифицированных КФО целесообразно для повышения прочностных свойств бумаги и картона, изготовленных на основе вторичных волокнистых полуфабрикатов, поскольку позволяет повысить предел прочности при растяжении картона для жестких книжных переплетов до $23,4$ МПа, предел прочности при расслаивании до $97,3$ кПа.

Новизну технического решения подтверждает полученное положительное решение на выдачу патента Республики Беларусь «Бумажная масса для изготовления технических видов бумаги» [23].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи

1. Влияние состава и массоемкости элементарных слоев на свойства полиграфического картона / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная, В.Л. Колесников // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 150–152.

2. Николайчик, И.В. Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Труды БГТУ. – 2013. – № 4 (160): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 179–181.

3. Жолнерович, Н.В. Влияние состава карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства технических видов бумаги / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Труды БГТУ. – 2014. – № 4 (168): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 137–139.

4. Разработка способа удержания наполнителя в композиции газетной бумаги при использовании вспомогательных химических веществ / А.Д. Воробьев, Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Труды БГТУ. – 2017. – Серия 2 № 1 (193): Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – С. 54–58.

5. Черная, Н.В. Ресурсосберегающая технология получения высококачественных видов бумаги и картона в присутствии катионных полиэлектролитов / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 3. – С. 54–63.

Материалы конференций

6. Николайчик, И.В. Выбор композиции полиграфического картона с пониженной себестоимостью / И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 26–27 октября 2011 г. – Минск: БГТУ, 2011. – С. 160–162.

7. Николайчик, И.В. Оценка эффективности применения вторичного волокна в композиции полиграфического картона / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 22–23 ноября 2012 г. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч.2 – С. 202–204.

8. Николайчик, И.В. Влияние процессных и функциональных химикатов на изменение электрокинетических свойств бумажной массы из вторичного во-

локна / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск 26–28 ноября 2014 г. – Минск: БГТУ, 2014. – Ч.2. – С. 85–88.

9. Жолнерович, Н.В. Применение модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров для повышения прочности бумаги / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Архангельск, 9–11 сентября 2015 г. – Архангельск, САФУ, 2015. – С. 141–145.

10. Жолнерович, Н.В. Повышение эффективности применения карбамидоформальдегидных олигомеров в производстве технических видов бумаги из вторичного волокнистого сырья / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Архангельск, 9–11 сентября 2015 г. – Архангельск, САФУ, 2015. – С. 224–229.

11. Проклейка, наполнение и упрочнение бумаги и картона по ресурсосберегающей технологии / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, Т.О. Щербакова, С.А. Гордейко, И.В. Николайчик // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Архангельск, 9–11 сентября 2015 г. – Архангельск, САФУ, 2015. – С. 248–252.

12. Жолнерович, Н.В. Применение модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров при проклейке бумажной массы в кислой и нейтральной среде / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 18–20 ноября 2015 г. – Минск: БГТУ, 2015. – С. 390–392.

13. Николайчик, И.В. Исследование состава и свойств модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, применяемых в производстве бумаги из вторичного волокна / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия: материалы междунар. научно-технич. конф., Минск, 4–6 апреля 2017 г. – Минск, БГТУ, 2017. – С. 110–114.

14. Оптимизация применения вспомогательных химических веществ в технологии газетной бумаги / И.В. Николайчик, А.Д. Воробьев, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная, О.Г. Барашко // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия: материалы междунар. научно-технич. конф., Минск, 4–6 апреля 2017 г. – Минск, БГТУ, 2017. – С. 102–105.

15. Zholnerovich, N. Improving the paper strength with modified urea-formaldehyde oligomers / N. Zholnerovich, N. Chernaya, I. Nikolaichik // XXI International

Symposium in the Field of Pulp, Paper, Packaging and Graphiks, Belgrade, June 13th–16th 2017. – Belgrade, University of Belgrade. 2017. – P. 63–67.

16. Жолнерович, Н.В. Повышение физико-механических свойств бумаги из вторичного волокна / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы IV Международ. науч.-техн. конф., Архангельск, 14–16 сентября 2017 г. – Архангельск, САФУ, 2017. – С. 178–182.

Тезисы докладов

17. Николайчик, И.В. Особенности использования макулатуры в композиции полиграфического многослойного картона / И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Тезисы докладов V-ой научно-практической конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ», Минск, 7–8 декабря 2011 г. – Минск: БГТУ, факультет ТОВ, 2011. – С. 55.

18. Николайчик, И.В. Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Тезисы докладов 77-й научно-технической конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 4–9 февраля 2013 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Мн., 2013. – С. 81.

19. Жолнерович, Н.В. Влияние состава карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства технических видов бумаги / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Тезисы докладов 78-й научно-технической конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–13 февраля 2014 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Мн., 2014. – С. 6.

20. Влияние вида волокнистого полуфабриката на эффективность применения модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, А.И. Ладутько, Н.В. Черная // Тезисы докладов 79-й научно-технической конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февраля 2015 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Мн., 2015. – С. 23.

21. Жолнерович, Н.В. Изучение электрокинетических свойств бумажной массы в присутствии модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная // Тезисы докладов 79-й научно-технической конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февраля 2015 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Мн., 2015. – С. 24.

22. Применение вспомогательных химических веществ для повышения удержания наполнителя / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, А.Д. Воробьев, Н.В. Черная // Тезисы докладов 80-й научно-технической конф. профессорско-

преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Мн., 2016.– С. 19.

Патент

23. Бумажная масса для изготовления технических видов бумаги: заявка № а 20150282 (21818) / Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная – Оpubл. 20.05.2015. (Положительное решение на выдачу патента от 09.01.18.)

РЕЗЮМЕ

Николайчик Ирина Владимировна

«Повышение физико-механических свойств бумаги и картона модифицированными карбамидоформальдегидными олигомерами»

Ключевые слова: технология, бумага, картон, прочность, гидрофобность, синтез, карбамидоформальдегидные олигомеры, модификация, ϵ -капролактамы.

Цель работы – разработка научно-обоснованной технологии получения бумаги и картона с улучшенными физико-механическими свойствами на основе применения новых модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров.

Методы исследования: методы ИК-спектроскопии («Thermo Nicolet»); термogrавиметрического анализа; определения потенциала протекания (анализатор ξ -потенциала волокон FPA); потенциометрического титрования (анализатор заряда частиц CAS); определение физико-механических («Lorentzen & Wettre», «Testometric») и гидрофобных свойств бумаги (метод Кобба).

Полученные результаты и их новизна. Способом совместной поликонденсации карбамидоформальдегидного концентрата и карбамида получены модифицированные ϵ -капролактамом карбамидоформальдегидные олигомеры при соотношениях карбамид : ϵ -капролактамы 1 : 0,16...1 : 0,5, способные образовывать трехмерную сетку в структуре бумаги за счет повышенной реакционной способности. Установлено, что применение модифицированных КФО в композиции бумажных масс в количестве 0,5% от а.с.в. в сочетании с системой реагентов для нейтральной проклейки обеспечивает приближение дисперсной системы к изоэлектрическому состоянию (ζ -потенциал $-9,25$ мВ, катионная потребность 52,3 мл/л), что способствует ускорению обезвоживания бумажной массы и повышению удержания ее компонентов в структуре бумажного полотна. Образцы бумаги и картона, изготовленные с их использованием, характеризуются повышенной разрывной длиной на 10%, влагопрочностью на 8–11%, индексом сопротивления сжатию на коротком расстоянии на 20% и гидрофобностью на 12%. Выявленные зависимости свойств дисперсных систем и изготовленных на их основе образцов бумаги и картона обусловлены взаимодействием модифицированных КФО с компонентами бумажной массы и их влиянием на формирование дополнительных межволоконных связей в структуре бумаги и картона.

Рекомендации по использованию и область применения. Полученные модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры прошли испытание на УП «ЦБК-Картон» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» при производстве картона для жестких книжных переплетов из макулатурного сырья и могут применяться для повышения прочности выпускаемой продукции в сочетании с системой реагентов для проклейки в нейтральной среде взамен используемых импортных аналогов.

РЭЗІЮМЭ

Нікалайчык Ірына Уладзіміраўна

«Павышэнне фізіка-механічных уласцівасцяў паперы і кардону
модыфікаванымі карбамідафармальдэгіднымі алігамерамі»

Ключавыя слова: тэхналогія, папера, кардон, трываласць, гідрафобнасць, сінтэз, карбамідафармальдэгідныя алігамеры, мадыфікацыя, ϵ -капралактам.

Мэта работы – распрацоўка навукова-абгрунтаванай тэхналогіі атрымання паперы і кардону з палепшанымі фізіка-механічнымі ўласцівасцямі на аснове прымянення новых карбамідафармальдэгідных алігамераў.

Метады даследавання: метады ІЧ-спектраскапіі («Thermo Nicolet»); тэрмагравіметрычнага аналізу; вызначэння патэнцыялу працякання (аналізатар ξ -патэнцыялу валокнаў FPA); патэнцыяметрычнага цітравання (аналізатар зарада часціц CAS); вызначэння фізіка-механічных («Lorentzen & Wettre», «Testometric») і гідрафобных уласцівасцей паперы (метад Коба).

Атрыманыя рэзультаты і іх навізна. Спосабам сумеснай полікандэнсацыі карбамідафармальдэгіднага канцэнтрату і карбаміда атрыманы мадыфікаваныя ϵ -капралактам карбамідафармальдэгідныя алігамеры пры суадносінах карбамід : ϵ -капралактам 1 : 0,16...1 : 0,5, здольныя ўтвараць трохмерную сетку ў структуры паперы за кошт павышанай рэакцыйнай здольнасці. Устаноўлена, што выкарыстанне мадыфікаваных КФА у кампазіцыі папяровых мас у колькасці 0,5% ад а.с.в. у спалучэнні з сістэмай рэагентаў для праклейкі ў нейтральным асяроддзі і забяспечвае набліжэнне дысперснай сістэмы да ізаэлектрычнага стану (ζ -патэнцыял $-9,25$ мВ, катыенная патрэбнасць 52,3 мл/л), што спрыяе паскарэнню абязводжвання папяровай масы і павышэнню ўтрымання яе кампанентаў у структуры папяровага палатна. Узоры паперы і кардону, зробленыя з іх выкарыстаннем, характарызуюцца павышанай разрыўной даўжыней на 10%, вільготнай трываласцю на 8–11%, індэксам супраціўлення сцісканню на кароткай адлегласці на 20% і гідрафобнасцю на 12%. Выяўленыя залежнасці ўласцівасцей дысперсных сістэм і вырабленых на іх аснове ўзораў паперы і кардону абумоўлены ўзаемадзеяннем мадыфікаваных КФА з кампанентамі папяровай масы і іх уплывам на фарміраванне дадатковых міжвалаконных сувязяў у структуры паперы і кардону.

Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення. Атрыманыя мадыфікаваныя карбамідафармальдэгідныя алігамеры прайшлі выпрабаванне на УП «ЦБК-Кардон» ААТ «Кіруючая кампанія холдынгу «Беларускія шпалеры» пры вытворчасці кардону для цвёрдых кніжных пераплетаў з макулатурнай сыравіны і могуць прымяняцца для павышэння трываласці выпускаемай прадукцыі ў спалучэнні з сістэмай рэагентаў для праклейкі ў нейтральным асяроддзі замест выкарыстоўваемых імпортных аналагаў.

SUMMARY

Nikolaychik Irina Vladimirovna

«Increase of physical and mechanical properties of paper and cardboard
by modified urea-formaldehyde oligomers»

Keywords: technology, paper, cardboard, strength, hydrophobicity, synthesis, urea-formaldehyde oligomers, modification, ϵ -caprolactam.

The purpose of the work is the development of a science-based technology of obtaining the paper and cardboard with the improved physical and mechanical properties on the basis of application new urea-formaldehyde oligomers.

Methods of research: IR spectroscopy (Thermo Nicolet); thermogravimetric analysis; determination of the percolation potential (analyzer of ξ -potential of FPA fibers); potentiometric titration (particle charge analyzer CAS); definition of physical and mechanical properties ("Lorentzen & Wettre", "Testometric") and hydrophobic properties of paper (Cobb method).

The results and their novelty. Using the method of joint polycondensation of urea-formaldehyde concentrate and carbamide were obtained urea-formaldehyde oligomers modified by ϵ -caprolactam in the ratios urea : ϵ -caprolactam 1 : 0.16 ... 1 : 0.5, capable of forming a three-dimensional network in the paper structure due to high reactivity. It was found that the use of modified UFO in the composition of pulp in an amount of 0.5% of a. d. f. in combination with a reagent system ensures the approximation of the disperse system to the isoelectric state (ζ -potential -9.25 mV, cationic demand 52.3 ml/l), which contributes to the acceleration of capacity to drainage of the pulp and to increase the retention of its components in the paper structure. Samples of paper and cardboard made with their using are characterized by increased breaking length by 10%, wet strength by 8–11%, index short compression test by 20% and hydrophobicity by 12%. The revealed dependences of the properties of disperse systems and paper and cardboard samples made on their basis are due to the interaction of modified UFO with the components of the pulp and their influence on the formation of additional inter-fiber bonds in the structure of paper and cardboard.

Recommendations for use and scope. The obtained modified urea-formaldehyde oligomers tested at the UE «CPC-Carton» JSC «Management Company of the holding «Belorusskie Oboi» in the production of cardboard for rigid book-dresses from recycled raw materials and can be used to increase the strength of the products in combination with the system reagents for sizing in a neutral mode instead of used imported chemicals.

Научное издание

Николайчик Ирина Владимировна

**ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БУМАГИ И КАРТОНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск *И.В. Николайчик*

Подписано в печать 11.05.2018. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,0.

Тираж 60 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.