ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ

.....

УДК 676:547.914:678.6

О. А. Мисюров¹, Н. В. Черная², В. Л. Флейшер², М. В. Андрюхова² Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» ²Белорусский государственный технологический университет

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ И УПРОЧНЕНИЯ УПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», подведомственного концерну «Беллесбумпром», выпущено 483 т бумажной и картонной продукции с использованием новой отечественной полиамидной смолы, обладающей бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее). Бифункциональные свойства полиамидной смоле придают присутствующие в ее составе смоляные кислоты С₁₉H₂₉COOH, оказывающие гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, и положительно заряженные азотсодержащие группы –NH₂ и –NH—, способствующие образованию дополнительных межволоконных связей в бумажных массах, что приводит к упрочнению бумаги и картона. Установлено, что полиамидная смола способна полностью заменить широко используемые упрочняющие вещества (Hi-Cat, Floures 150, Neitrostrenght PA 13 и др.) и сэкономить 8–15% синтетических эмульсий на основе димеров алкилкетенов (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и др.), оказывающих на структуру бумаги и картона гидрофобизирующее действие.

В производственных условиях подтверждены результаты лабораторных исследований. Показано, что полиамидная смола (товарный продукт «ПроХим DUO») позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при пониженных расходах гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 YP или AKD-KV-150 HP) и упрочняющего (Hi-Cat) веществ. Эти виды бумажной и картонной продукции используют для изготовления различных видов гофрированного картона, из которых получают высококачественные упаковочные изделия в виде ящиков.

Ключевые слова: полиамидная смола, смоляные кислоты, амидные группы, бумага, картон, гидрофобность, прочность.

O. A. Misyurov¹, N. V. Chernaya², V. L. Fleisher², M. V. Andrukhova²

¹Dobrush paper factory "Geroy truda"

JSC "Managing company of holding "Belorusskiye oboi"

²Belarusian State Technological University

INDUSTRIAL TESTS OF IMPORT-SUBSTITUTING HYDROPHOBIZATION AND STRENGTHENING TECHNOLOGY OF PACKAGING PAPER AND CARDBOARD WITH THE USE OF DOMESTIC POLYAMIDE RESIN WITH BIFUNCTIONAL PROPERTIES

In the conditions of the branch "Dobrush paper factory "Geroy truda" JSC "Managing company of holding "Belorusskiye oboi", subordinated to the concern "Bellesbumprom", 483 tons of paper and cardboard products were produced using a new domestic polyamide resin with bifunctional properties (the first – hydrophobizing, the second – strengthening). The bifunctional properties of the polyamide resin are imparted to the resin acids C₁₉H₂₉COOH, which have a hydrophobizing effect on paper and cardboard, and positively charged nitrogen-containing groups –NH₂ and –NH–, which contribute to the formation of additional interfiber bonds in paper masses and leads to hardening of paper and paperboard. It has been found that polyamide resin can completely replace widely used strengthening agents (Hi-Cat, Floures 150, Neitrostrenght PA 13, etc.) and save 8–15% of synthetic alkyl ketene dimers emulsions (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP, etc.), having a hydrophobizing effect on the structure of paper and cardboard.

The results of laboratory studies were confirmed in production conditions. It has been shown that polyamide resin (commercial product "ProChem DUO") allows producing corrugating paper of B-2 brand and cardboard for corrugated cardboard flat layers of KPSB brand with the required hydrophobicity and strength at reduced costs of hydrophobizing (Fennosize KD 225 YP or AKD-KV-150 HP) and hardening (Hi-Cat) agents. These types of paper and cardboard products are used to produce various corrugated cardboard types, from which high-quality packaging products in the form of boxes are obtained.

Key words: polyamide resin, resin acids, amide groups, paper, cardboard, hydrophobicity, strength.

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и стран ближнего и дальнего зарубежья характеризуется расширением объемов производства высококачественных видов бумаги и картона. К таким многотоннажным видам выпускаемой продукции относятся бумага для гофрирования и картон для плоских слоев гофрированного картона. Переработка их на гофроагрегатах позволяет получать гофрированный картон, широко используемый в качестве разнообразных упаковочных материалов в различных отраслях промышленности. Высококачественный гофрированный картон относится к массовым видам продукции и является незаменимым упаковочным материалом для пищевых продуктов и ликеро-водочных изделий, технических материалов (цемента, строительных смесей, деталей машин и др.) и изделий (холодильников, телевизоров, бытовой техники, обуви и др.), медицинских и фармацевтических товаров и многих других материалов и изделий.

Упаковочные виды бумаги и картона должны обладать комплексом (6–10 показателей) потребительских свойств, среди которых особое значение имеют гидрофобность и прочность. Для достижения последних используют различные бинарные системы, состоящие из гидрофобизирующих и упрочняющих веществ. Масштабное их производство организовано в Финляндии (компания Кетіга Оуі), России (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз») и других европейских странах. Применяемые функциональные вещества отличаются структурой и физико-химическими свойствами.

Поскольку процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими [1, 2], то принципиальное значение в технологии бумаги и картона имеют два основных технологических фактора: во-первых, виды и расходы используемых гидрофобизирующих и упрочняющих веществ и, во-вторых, последовательность введения их в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные).

Научные публикации [3–5] и практический опыт работы целлюлозно-бумажных предприятий свидетельствуют о том, что повышение гидрофобности бумаги и картона сопровождается снижением их прочности и, наоборот, уве-

личение прочности бумаги и картона вызывает ухудшение их гидрофобности.

Отсутствие научно обоснованных технологических решений по одновременному повышению эффективности процессов гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона обусловливает актуальность данной работы с научной и практической точек зрения.

К перспективным методам решения существующей проблемы, связанной с невозможностью одновременного повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона, относится способ, основанный, по нашему мнению, на замене бинарных систем, включающих гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, на одно химическое вещество, обладающее бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее).

К перспективным соединениям, обладающим бифункциональными свойствами, как впервые показано нами [6] в лабораторных условиях, относится полиамидная смола. Ее получают двухстадийной поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, диэтилентриамина и адипиновой кислоты. Полиамидная смола имеет структуру, которая представлена на рисунке.

Гидрофобизирующие свойства полиамидной смоле придают введенные в ее структуру смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$, а упрочняющие свойства — положительно заряженные азотсодержащие группы $-NH_2$ и $-NH_-$.

Цель исследования — изучение гидрофобизирующих и упрочняющих свойств опытнопромышленной партии полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») в условиях действующего производства и сравнение эффективности ее действия на упаковочные виды бумаги и картона с импортными бинарными системами, включающими гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, применяемыми по существующим технологиям.

Для достижения поставленной цели проведены промышленные испытания полиамидной смолы, разработанной нами [7] и выпущенной под торговой маркой «ПроХим DUO» по ТУ ВУ 1526670.005-2018, в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – предприятие).

$$H_2N$$
— $(CH_2)_2$ — NH — $(CH_2)_2$ — (CH_2) — $(CH$

Структурная формула полиамидной смолы

Выбор этого предприятия обусловлен тем, что на нем производятся высококачественные упаковочные виды бумаги и картона с использованием разных импортных бинарных систем. Предприятие традиционно применяет гидрофобизирующие вещества марок Flousize-200, Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и упрочняющие вещества марок Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13. Композиционный состав импортных бинарных систем зависит преимущественно от поставок ее отдельных компонентов из-за рубежа. К массовым видам продукции относятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (далее – картон). Для их производства на данном предприятии используют первичные (целлюлозу хвойную сульфатную беленую) и вторичные (макулатуру марок МС-5Б и МС-6Б) волокнистые полуфабрикаты.

Отсутствие в научной литературе информации о создании высокоэффективного полимерного соединения, обладающего одновременно бифункциональными свойствами (первое – гидрофобизирующее, второе – упрочняющее), и способах применения его в технологии высококачественных видов бумаги и картона, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов, обусловливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Ниже приведены особенности использования в условиях предприятия импортных бинарных систем, включающих гидрофобизирующее и упрочняющее вещества, и отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO»), обладающей бифункциональными свойствами. Применение полиамидной смолы позволяет сэкономить 8–15% традиционно вводимых импортных гидрофобизирующих веществ, полученных на основе димеров алкилкетенов (АКД), и полностью (100%) заменить упрочняющее вещество Hi-Cat и др.

Основная часть. Объектами исследования являлись промышленные бумажные массы, отличающиеся композиционным составом по волокну, видом и содержанием упрочняющих и гидрофобизирующих веществ, и полученные из

них опытно-промышленные партии бумаги и картона.

Предмет исследования – процессы гидрофобизации и упрочнения, протекающие в промышленных бумажных массах.

При производстве упаковочных видов бумаги и картона традиционно применяют импортные бинарные системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» и «упрочняющее вещество».

Гидрофобизирующие вещества. На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и за рубежом широко используют российские (Ultrasize-200 и Flousize-200) и финские (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и Dumar VP 738) синтетические гидрофобизирующие вещества в виде эмульсий АКД, отличающихся способом и степенью стабилизации их молекул, а также природой и видом стабилизирующих веществ.

Гидрофобизирующее действие на бумагу (картон) оказывают бета-кетоэфиры, образующиеся в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины на последних 4—6 сушильных цилиндрах, находящихся в конце второй группы и имеющих температуру 125—135°С. При такой термообработке бумажного (картонного) полотна происходит химическое взаимодействие молекул АКД с активными отрицательно заряженными центрами (гидроксильными группами) волокон.

У первичных (целлюлозных) волокон гидроксильные группы являются «открытыми» для химического взаимодействия с молекулами АКД, в то время как у вторичных (макулатурных) волокон они частично или полностью «заблокированы» частицами ранее введенных химических веществ. Поэтому для достижения требуемой степени гидрофобности, характеризуемой показателем впитываемости при одностороннем смачивании (далее - впитываемость), при выпуске макулатурных видов бумаги и картона производственники вынуждены увеличивать расход импортного гидрофобизирующего вещества на 20-50% и более по сравнению с целлюлозосодержащими видами продукции. Это, с одной стороны, приводит к повышению себестоимости выпускаемой продукции и, с другой стороны, усиливает нежелательный эффект «расклейки», всегда сопровождающийся при использовании эмульсий АКД. О проявлении «расклейки» свидетельствует нежелательное повышение впитываемости бумаги и картона от 30–50 до 70 г/м² (при норме 30–70 г/м²). При менее «удачном» подборе компонентов импортной бинарной системы эффект «расклейки» приводит к дальнейшему повышению впитываемости, достигающей 90–120 г/м². Особенно заметно эффект «расклейки» проявляется после снятия бумаги (картона) с наката бумагоделательной (картоноделательной) машины через 3-5 сут и более. Этот существенный недостаток является одной из основных причин, вызывающих серьезные трудности при гидрофобизации бумаги и картона с применением синтетических гидрофобизирующих веществ в виде эмульсий, полученных на основе АКД.

Следовательно, эффективность использования конкретного гидрофобизирующего вещества существенно зависит от его реакционной способности, проявляющейся в образовании бета-кетоэфиров при химическом взаимодействии димеров алкилкетенов с гидроксильными группами волокон при строго определенной температуре (125–135°C), характерной только для сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины. При этом количество образовавшихся бета-кетоэфиров, придающих бумаге (картону) гидрофобность, является максимальным для целлюлозных волокон, в то время как для макулатурных волокон характерно частичное или полное «блокирование» гидроксильных групп волокон частицами дисперсной фазы, введенными на первоначальном цикле переработки целлюлозы (первичного полуфабриката) или при двух-, семикратной переработке макулатурного (вторичного) сырья. Поэтому для получения бумаги и картона, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) полуфабрикатов, с сопоставимой гидрофобностью необходимо повышать расходы эмульсий АКД в 2–5 раз в случае замены целлюлозы на макулатуру.

Упрочняющие вещества. В технологии высококачественных видов бумаги и картона широко применяют разнообразные упрочняющие вещества: Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13, Fennobond 3300, Melapret PAE/A, Ultrares D3-Q, Floures DS-Q, Fennostrenght PA 13, Praestol 611, Lycrid 12, Mareclean 110, Profix 49/70 и др. Они представляют собой полимерные соединения, отличающиеся строением, степенью полимеризации и физико-химическими свойствами. Общим для этих полимерных соединений является то, что они содержат в своей структу-

ре положительно заряженные азотсодержащие группы $-NH_2$ и/или $-NH_-$, повышающие их «активность» в волокнистых (целлюлозных и макулатурных) суспензиях. Для этих групп характерно электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными «свободными» активными центрами (гидроксильными группами) волокон.

Эффективность применения конкретного вида упрочняющего вещества зависит от его «активности», на которую влияют не только структура, степень полимеризации и электрокинетический потенциал его макромолекул, но и количество присутствующих в них азотсодержащих групп –NH2 и/или –NH—. Кроме того, существенное влияние на процесс упрочнения бумаги (картона) оказывают не только количество «свободных» гидроксильных групп на поверхности целлюлозных и макулатурных волокон, но и присутствующие в бумажных массах частицы дисперсной фазы гидрофобизирующей эмульсии АКД.

Известно [1, 8], что полимерные соединения могут оказывать упрочняющее действие на структуру бумаги и картона по различным механизмам, среди которых наиболее эффективными являются, по нашему мнению, мозаичный, мостиковый и «сеточный».

Следовательно, эффективность применения конкретного упрочняющего вещества существенно зависит не только от его физико-химических свойств, но и от композиционного состава волокнистых суспензий и количества присутствующих на волокнах «свободных» гидроксильных групп.

Бинарные системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» и «упрочняющее вещество». Очередность введения этих веществ в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные или их смеси) оказывает существенное влияние на гидрофобность и прочность бумаги и картона. Это связано с тем, что протекающие процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими [1–5]. Об этом свидетельствуют следующие факты.

Во-первых, гидроксильные группы волокон способны участвовать, с одной стороны, в химическом взаимодействии с димерами алкилкетенов эмульсии АКД и, с другой стороны, в электростатическом и коллоидно-химическом взаимодействиях с положительно заряженными группами упрочняющего вещества.

Во-вторых, последовательность введения в волокнистую суспензию любого из двух функциональных химических веществ оказывает существенное влияние на то, какой из двух процессов (гидрофобизация или упрочнение) окажется доминирующим.

В первом случае при использовании бинарной системы «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество», когда в волокнистую суспензию вводят сначала гидрофобизирующее вещество, а затем упрочняющее вещество, бумага и картон приобретают требуемую гидрофобность при одновременном снижении их первоначальной прочности. В данном случае для компенсации потери прочности бумаги и картона необходимо увеличивать расход упрочняющего вещества на 10–15% и более.

Во втором случае при использовании бинарной системы «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество», когда в волокнистую суспензию вводят сначала упрочняющее вещество, а затем гидрофобизирующее вещество, бумага и картон приобретают запас прочности по сравнению с их первоначальной прочностью. Однако для придания бумаге и картону требуемой гидрофобности необходимо повышать расход гидрофобизирующего вещества на 10–15% и более.

Особенностями применения в производственных условиях импортных функциональных веществ в виде бинарных систем «гидрофобизирующее вещество – упрочняющее вещество» или «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество» являются необходимость выполнения приведенных ниже трех основных условий:

- 1) раздельное дозирование каждого функционального вещества в волокнистую суспензию с целью предотвращения процессов преждевременной коагуляции и нежелательных электростатических и коллоидно-химических взаимодействий;
- 2) равномерное распределение в межволоконном пространстве введенных в бумажную массу частиц дисперсной фазы гидрофобизирующего вещества и макромолекул упрочняющего вещества; это достигается не только подбором скорости вращения перемешивающих устройств в местах введения каждого вещества в основной технологический поток, но и концентрацией бумажных масс, а также необходимой продолжительностью их перемешивания;
- 3) специальный режим термообработки бумажного (картонного) полотна, содержащего синтетическую эмульсию АКД, который заключается в повышении температуры от 110—120 до 125—135°С на стадии его сушки, что в отличие от применяемых канифольных модифицированных продуктов требует дополнительных энергозатрат в конце второй группы сушильных цилиндров с целью образования бета-кетоэфиров, придающих бумаге и картону гидрофобность.

Следовательно, применение импортных бинарных систем, состоящих из гидрофобизи-

рующего и упрочняющего веществ, на действующих производствах в целом и на рассматриваемом предприятии в частности требует описанных выше специальных технологических приемов. Это приводит, во-первых, к усложнению технологии получения высококачественных видов бумаги и картона, обладающих одновременно гидрофобностью и прочностью, и, во-вторых, к существенной зависимости от зарубежных поставщиков партий химических веществ, срок хранения которых не превышает, как правило, 3 мес.

На данном предприятии производят различные виды бумаги и картона. К массовым видам продукции относятся бумага для гофрирования марки Б-2 (далее – бумага) с массоемкостью 80–125 г/м² и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (далее – картон) с массоемкостью 115–135 г/м².

Бумага и картон отличаются структурой (они производятся на предприятии в виде однослойного или двухслойного полотна), массоемкостью М и составом по волокну (табл. 1).

Таблица 1 Структура бумаги и картона, их массоемкость и состав по волокну

Структура и массоемость М, г/м ²	Состав по волокну
	Бумага
Однослойная, $M = 80, 90, 100, 112 \text{ и } 125 \text{ г/м}^2$	Вторичный полуфабрикат — ма- кулатура марок МС-5Б и МС-6Б
	Картон
Двухслойный, М = 115, 125 и 135 г/м ²	Верхний слой (покровный): первичный полуфабрикат — цел- люлоза хвойная сульфатная бе- леная
	Нижний слой (основной): вторичный полуфабрикат – ма- кулатура марок МС-5Б и МС-6Б

Качество бумаги и картона должно удовлетворять требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012 и ТУ ВУ 100063724.052-2012 соответственно (табл. 2).

Качество бумаги, имеющей массоемкость М от 80 до 125 г/м², оценивают по ее гидрофобности и прочности. Первое свойство характеризуют впитываемостью в среднем по двум сторонам; она должна находиться в пределах 30—70 г/м². Второе свойство оценивают по комплексу показателей, каждый из которых в зависимости от М должен соответствовать требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012:

- удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кH/M, не менее: 4,0 для M=80 и 90 г/ M^2 ; 4,6 для M=100 г/ M^2 ; 5,5 и 6,0 для M=112 и 125 г/ M^2 соответственно;
- сопротивление плоскостному сжатию, H, не менее: 70 для M = 80 и 90 г/м²; 140 для 100 г/м²; 160 и 170 для M = 112 и 125 г/м² соответственно;
- сопротивление торцевому сжатию, кH/M, не менее: 0,60 для M=80 и 90 г/ M^2 ; 0,65 для M=100 г/ M^2 ; 0,75 и 0,95 для M=112 и 125 г/ M^2 соответственно.

Качество картона с массоемкостью М в пределах $115-135 \text{ г/m}^2$ оценивали по показателям, соответствующим ТУ ВУ 100063724.052-2012. Гидрофобность картона характеризовали впитываемостью по верхней и нижней стороне; она должна быть не более $40 \text{ и } 50 \text{ г/m}^2$ для верхней и нижней стороны соответственно. Прочность картона определяли по такому показателю, как разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, H, числовое значение которого должно быть не менее: $70 \text{ для } M = 115 \text{ г/m}^2$; $90 \text{ для } M = 125 \text{ г/m}^2$; $115 \text{ для } M = 135 \text{ г/m}^2$.

Из табл. 2 видно, что гидрофобность и прочность бумаги и картона существенно отличаются в зависимости от их массоемкости, которая изменяется от 80 до 135 г/м². Для достижения требуемых показателей качества бумаги и картона необходимо, во-первых, правильно подготовить волокнистую суспензию из перерабатываемых первичных (целлюлозы хвойной сульфатной беленой) и вторичных (макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б) волокнистых полуфабрикатов, во-вторых, использовать химические вещества в строго определенном количестве, дозируя их в основной технологический поток в необходимой последовательности, и, в-третьих,

обеспечить функционирование химико-технологической системы как единого целого, управляя процессами и явлениями, протекающими на каждой стадии производственного цикла.

При проведении опытно-промышленных испытаний подготовка волокнистых суспензий и функционирование основного и вспомогательного оборудования осуществлялись по принятому на предприятии технологическому режиму, обеспечивающему выпуск высококачественной бумажной и картонной продукции. Отличие состояло в том, что вместо упрочняющего вещества Hi-Cat или KAT-2 (ТУ ВҮ 190239501.786-2011) использовали новую отечественную полиамидную смолу (товарный продукт «ПроХим DUO» по ТУ ВҮ 1526670.005-2018); их физико-химические свойства приведены в табл. 3.

Для гидрофобизации бумаги и картона применяли АКД в виде товарных продуктов Fennosize KD 225 YP (сертификат DD00051282) или АКD-KV-150 HP (сертификат № 05.03.02.-04/42543). Они отличались физико-химическими свойствами (табл. 3). Их расходы постепенно уменьшали до такой степени, при которой бумага и картон обладали гидрофобностью, соответствующей регламентируемым значениям.

Предварительно проведенные нами исследования показали возможность использования действующего оборудования для производства бумаги и картона и существующих коммуникационных линий для введения химических веществ в основной технологический поток. Такой технологический прием не требует дополнительных материальных затрат для модернизации действующего производства и совершенствования системы подачи химических веществ в волокнистые суспензии.

Таблица 2

Требования, предъявляемые к качеству бумаги и картона

Бумага Картон Показатель (TY BY 100063724.051-2012) (TY BY 100063724.052-2012) 112 125 Maccoемкость, Γ/M^2 80 100 115 135 Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м2 30 - 70Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м, не менее 4,0 4,0 4,6 5,5 6,0 Не регламентируются Сопротивление плоскостному 70 140 тию, Н, не менее 70 160 170 Сопротивление торцевому сжатию, 0,60 0,60 0,65 0,75 0,95 кН/м, не менее Впитываемость, r/m^2 , не более: по верхней стороне 40 50 - по нижней стороне Не регламентируются Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н, 70 90 115 не менее

Таблица 3

Fennosize AKD-KV-150 HP Показатель «ПроХим DUO» Hi-Cat **KD 225 YP** 85-88 20-22 18-20 10 - 12Массовая доля сухого вещества, % 2,5-4,5 Водородный показатель (рН), ед. 8,0-11,5 4.0 - 12.02,5-4,2Динамическая вязкость при 25°C, сР Не менее 10 10-25 Не нормируются Кислотное число, мг КОН/г Не более 40 Не нормируются Не норми-0,16-0,38 Массовая доля связанного азота, % руются Не нормируются Степень замещения, моль/моль 0,021-0,046

Физико-химические свойства химических веществ

Следовательно, на предприятии созданы все необходимые условия для проведения опытнопромышленных испытаний разработанной нами импортозамещающей технологии получения высококачественных видов бумаги и картона.

Результаты и их обсуждение. В условиях предприятия на бумагоделательных машинах (БДМ) № 3 и 7 с использованием 3,65 т полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») выпущено 483 т бумажной и картонной продукции, в том числе 223 т бумаги и 260 т картона. Объемы произведенной продукции с необходимой массоемкостью соответствовали заказам потребителей.

Опытно-промышленные партии бумаги и картона отличались, как видно из табл. 1, структурой, массоемкостью и композиционным составом по волокну, а также требованиями (табл. 2), предъявляемыми к их гидрофобности и прочности, согласно ТУ ВУ 100063724.051-2012 и ТУ ВУ 100063724.052-2012.

Получено, что использование отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO») вместо импортной упрочняющей добавки Hi-Cat позволило сократить расходы Fennosize KD 225 YP и AKD-KV-150 HP на 8–15% (табл. 4). При этом гидрофобность и прочность опытно-промышленной партии бумаги и картона соответствовали регламентируемым значениям (см. табл. 5 и 6 на с. 13).

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

1) при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 снизить расход эмульсии АКД от 0,74–1,10 кг (в среднем 0,92 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги до 0,64–0,98 кг (в среднем 0,81 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги), т. е. на 12–15%, и полностью заменить традиционно используемое упрочняющее вещество

Hi-Cat (3,8 кг абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги) на полиамидную смолу (0,55–0,92 кг абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги);

2) при производстве картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ снизить расход эмульсии АКД от 1,82–1,92 кг (в среднем 1,87 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т картона до 1,60–1,76 кг (в среднем 1,68 кг) абсолютно сухого вещества на 1 т картона, т. е. на 8–12%, и полностью заменить упрочняющее вещество Hi-Cat (3,8 кг абсолютно сухого вещества на 1 т картона) на полиамидную смолу (0,65–0,68 кг абсолютно сухого вещества на 1 т картона).

Получено, что опытно-промышленные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%.

Дополнительно в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ изучено влияние срока хранения произведенной на рассматриваемом предприятии бумажной и картонной продукции на ее гидрофобность и прочность. Для отобранных промышленных образцов бумаги и картона определены поверхностная впитываемость воды по ГОСТ 12605–97, разрушающее усилие в сухом состоянии и удельное сопротивление разрыву в машинном направлении по ГОСТ ИСО 1924-1–96, а также разрушающее усилие во влажном состоянии в машинном направлении по ГОСТ 13525.7–68.

Установлено, что при хранении опытнопромышленной партии бумаги и картона на протяжении 21–23 сут их гидрофобность и прочность, как видно из табл. 7 и 8 (см. на с. 14), не ухудшаются, а, наоборот, улучшаются. Этот положительный результат имеет важное практическое значение для многих предприятий в целом и для данного предприятия в частности, когда для гидрофобизации бумаги и картона используют синтетические эмульсии АКД различных марок. При увеличении срока хранения опытно-промышленных партий бумаги и картона (табл. 7 и 8) до 21–23 сут наиболее характерными являются следующие сопутствующие положительные эффекты: во-первых, у бумаги повышается удельное сопротивление разрыву от 4,3–6,2 до 4,9–7,9 кН/м (на 14–27%); во-вторых, у картона увеличивается разрушающее усилие в сухом состоянии от 98–120 до 124–156 Н (на 20–23%); в-третьих, гидрофобность бумаги и картона стабильная, о чем свидетельствует отсутствие эффекта «расклейки».

Обнаруженная нами положительная тенденция по стабилизации качества бумаги и картона и отсутствию эффекта «расклейки» после их хранения в течение 21–23 сут означает то, что бумажная и картонная продукция, произведенная на предприятии, является высококачественной. Данный факт имеет важное практическое значение, поскольку с момента изготовления продукции до окончания ее переработки требуется достаточно длительное время. Это связано с тем, что продукция сначала поставляется от производителя потребителю в течение определенного времени, а затем после хранения ее на складе перерабатывается потребителем на соответствующем оборудовании (например, на гофроагрегате).

Отсутствие в опытно-промышленной партии бумаги и картона нежелательного эффекта «расклейки», довольно часто проявляющегося для клееных видов бумаги и картона, полученных по существующей технологии из бумажных масс с использованием в них импортных синтетических эмульсий АКД и различных упрочняющих веществ, повышает, по нашему мнению, во-первых, стабильность показателей качества у произведенной продукции и, во-вторых, делает эту продукцию конкурентоспособной. Особенно актуальной эта проблема является в том случае, если белорусская продукция экспортируется в зарубежные страны.

Следовательно, промышленные испытания разработанной нами импортозамещающей технологии гидрофобизации и упрочнения бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с использованием полиамидной смолы с бифункциональными свойствам, подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Произведенные виды бумажной и картонной продукции относятся к категории упаковочных, поскольку их используют сначала для изготовления различных видов гофрированных картонов, а затем ящиков из них.

Таблица 4 Виды и расходы химических веществ, применяемых при производстве бумаги и картона по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям

		Гидрофобизируюш	ее вещество	Упрочняющее вещество		
Вид продукции	Номер БДМ		расход, кг/т		расход, кг/т	
Бид продукции	помер вди	вид	по сухому	вид	по сухому	
			веществу		веществу	
Бумага, 80 г/м ²	БДМ № 7		<u>0,96</u> 1,10		$\frac{0.92}{3.80}$	
Бумага, 90 г/м ²	БДМ № 3	Fennosize KD 225 YP Fennosize KD 225 YP	<u>0,90</u> 1,10		<u>0,58</u> 3,80	
	БДМ № 7		0,80 0,74		0,85 3,80	
Бумага, 100 г/м ²	БДМ № 3		<u>0,96</u> 1,08		0,55 3,80	
	БДМ № 3	AKD-KV-150 HP AKD-KV-150 HP	<u>0,98</u> 1,14		<u>0,55</u> 3,80	
Бумага, 112 г/м ²	БДМ № 7		$\frac{0,64}{0,96}$	«ПроХим DUO»	0,86 3,80	
	БДМ № 7	Fennosize KD 225 YP Fennosize KD 225 YP	$\frac{0.74}{1.00}$	Hi-Cat	<u>0,88</u> 3,80	
Бумага, 125 г/м ²	БДМ № 3		<u>0,88</u> 1,00		$\frac{0.55}{3.80}$	
	БДМ № 3	AKD-KV-150 HP AKD-KV-150 HP	<u>0,88</u> 1,00		<u>0,55</u> 3,80	
Картон, 115 г/м ²			1,60 1,82		$\frac{0.68}{3.80}$	
Картон, 125 г/м ²	БДМ № 7	Fennosize KD 225 YP Fennosize KD 225 YP	1,76 1,92		<u>0,65</u> 3,80	
Картон, 135 г/м ²			<u>1,62</u> 1,86		<u>0,65</u> 3,80	

Таблица 5 Гидрофобность и прочность бумаги, выпущенной на бумагоделательных машинах № 3 и 7 по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям, в зависимости от ее массоемкости и применяемых химических веществ

Помератом	Значение показателя для бумаги с массоемкостью M, г/м ²							
Показатель	80	90	100	112	125			
Бумагоделательная машина № 3, <u>Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO»</u> Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat								
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ² Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м Сопротивление плоскостному сжатию, Н Сопротивление торцевому сжатию, кН/м	Продукция не произведена из-за отсутствия заказов потребителя	42 46 4,8 4,6 116 115 0,78 0,76	44 50 5,4 5,2 186 171 1,18 1,14	Продукция не произведена из-за отсутствия заказов потребителя	39 42 6,4 6,2 250 208 1,56 1,33			
Бумагоделательная машина № 3, <u>AKD-KV-150 HP и «ПроХим DUO»</u> AKD-KV-150 HP и Hi-Cat								
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ² Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м Сопротивление плоскостному сжатию, Н Сопротивление торцевому сжатию, кН/м	из-за отсутс	е произведена твия заказов бителя	49 50 5,5 5,2 185 171 1,20 1,14	Продукция не произведена из-за отсутствия заказов потребителя	42 52 6,4 6,2 233 208 1,49 1,33			
Бумагоделательная машина № 7, <u>Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO»</u> Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat								
Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ² Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м Сопротивление плоскостному сжатию, Н Сопротивление торцевому сжатию, кН/м	45 46 4,4 4,2 115 115 0,71 0,66	Продукция не произведена из-за отсутствия заказов потребителя	51 56 5,2 5,2 159 141 0,93 0,89	43 49 6,0 5,7 196 174 1,19 1,00	43 42 6,3 6,2 227 208 1,27 1,23			

Таблица 6 шине № 7

Гидрофобность и прочность картона, выпущенного на бумагоделательной машине № 7 по разработанной (числитель) и существующей (знаменатель) технологиям, в зависимости от ее массоемкости и применяемых химических веществ

Показатель		Значение показателя для картона с массоемкостью M , r/m^2				
		125	135			
Fennosize KD 225 YP и «ПроХим DUO» Fennosize KD 225 YP и Hi-Cat						
Впитываемость по верхней/нижней стороне, г/м ²	28/40 23/34	28/49 26/34	28/39 28/32			
Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н	105 102	131 120	170 149			

Таблица 7 **Гидрофобность и прочность бумаги, отобранной с тамбура и через 21–23 сут хранения**Впитываемость бумаги Разрушающее усилие бумаги Удельное сопротивление

Macco-	Впитываемость бумаги в среднем по двум сторонам, г/м ²		Разрушающее усилие бумаги во влажном состоянии		Удельное сопротивление бумаги разрыву в машинном направлении, кН/м	
емкость, г/м ²	сторо отобранной с тамбура	отобранной через 21–23 сут	в машинном отобранной с тамбура	направлении, Н отобранной через 21–23 сут	в машинном и отобранной с тамбура	отобранной через 21–23 сут
0.0	41	40	2,6	2,6	4,4	5,1
80	48	48	2,6	2,7	4,3	4,9
100	44	42	3,9	3,9	5,5	5,6
	56	55	3,6	3,8	5,2	5,3
112	47	36	4,2	4,3	6,0	7,3
	39	39	4,4	4,5	6,0	7,0
125	45	42	4,8	4,9	6,0	7,9
	50	45	4,6	4,8	6,2	7,8

Таблица 8 **Гидрофобность и прочность картона, отобранного с тамбура и через 21–23 сут хранения**

Массо-	Впитываемость картона по верхней/нижней стороне, г/м ²		Разрушающее усилие картона во влажном состоянии в машинном направлении, Н		Разрушающее усилие картона в сухом состоянии в машинном направлении, Н	
г/м ² отобранног с тамбура		отобранного через 21–23 сут	отобранного с тамбура	отобранного через 21–23 сут	отобранного с тамбура	отобранного через 21–23 сут
115	24/38	14/35	5,8	5,9	98	127
	24/40	16/27	7,2	7,4	100	124
125 25/43 30/48	25/43	17/42	7,4	7,4	98	142
	30/48	22/39	7,0	7,2	100	132
135	30/41	17/28	8,4	8,6	120	156
	30/38	13/20	8,0	8,4	120	156

Заключение. Промышленные испытания новой отечественной полиамидной смолы (товарный продукт «ПроХим DUO»), проведенные в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», подведомственного концерну «Беллесбумпром», подтвердили результаты исследований, проведенных на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Показано, что в условиях действующего производства полиамидная смола обладает бифункциональными свойствами: первое - гидрофобизирующее, второе - упрочняющее. Достигаемые эффекты объясняются присутствием в составе полиамидной смолы смоляных кислот С₁₉Н₂₉СООН, оказывающих гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, и положительно заряженных азотсодержащих групп –NH₂ и –NH–, способствующих образованию дополнительных межволоконных связей в бумажных массах, что способствует упрочнению бумаги и картона. Полиамидная смола способна полностью заменить широко используемые импортные упрочняющие веще-

ства (Hi-Cat, Floures 150, Floures 130, Neitrostrenght PA 13 и др.) и сэкономить 8–15% синтетических эмульсий АКД (Flousize-200, Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и др.).

Установлено, что полиамидная смола позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при одновременной экономии (8-15%) гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 YP или AKD-KV-150 HP) и упрочняющего (Hi-Cat) веществ. Эти виды бумажной и картонной продукции используют для производства различных видов гофрированного картона, из которых в дальнейшем изготавливают разнообразные высококачественные упаковочные изделия в виде ящиков. Получено, что опытные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0-12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%.

Литература

- 1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
 - 2. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
- 3. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
- 4. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
- 5. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 363–366.
- 6. Флейшер В. Л., Андрюхова М. В., Богданович Н. И. Новые азотсодержащие производные смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона // IV Международная научнотехническая конференция, посвященная памяти профессора В. И. Комарова: материалы конференции. Архангельск, 14–16 сент. 2017 г. / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. Архангельск, 2017. С. 294–297.
- 7. Получение импортозамещающего азотсодержащего полимера с упрочняющим действием на макулатурные виды бумаги и картона / В. Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. 2014. Т. 19, № 1. С. 87–89.
- 8. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / Р. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.

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, BGTU Publ., 2003. 345 p.
 - 2. Flyate D. M. Tekhnologiya bumagi [Paper technology]. Moscow, Lesnaya prom-st', 1988. 440 p.
- 3. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'no-go syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
- 4. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).
- 5. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental 'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
- 6. Fleisher V. L., Andrukhova M. V., Bogdanovich N. I. New nitrogen-containing rosin resin acid derivatives in paper and cardboard technology. *Materialy konferentsii (IV Mezhdunarodnaya nauchnotekhnicheskaya konferentsiya, posvyashchennaya pamyati professora V. I. Komarova)* [Conference materials (IV International Scientific and Technical Conference, dedicated to the memory of Professor V. I. Komarov)]. Arkhangelsk, 2017, pp. 294–297 (In Russian).
- 7. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A. Preparation of the import-substituting nitrogen-containing polymer with the hardening effect on waste paper and cardboard. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technology. Tools], 2014, vol. 19, no. 1, pp. 87–89 (In Russian).
- 8. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

Информация об авторах

Мисюров Олег Александрович — директор. Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (247052, г. Добруш, пр-т Луначарского, 7, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v fleisher@list.ru

Андрюхова Марина Валерьевна — магистр биологических наук, младший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13a, Республика Беларусь). E-mail: m and arina@mail.ru

Information about the authors

Misyurov Oleg Aleksandrovich – Director. Dobrush paper factory "Geroy truda" JSC "Managing company of holding "Belorusskiye oboi" (7, Lunacharskogo Ave., 247052, Dobrush, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Chernaya Natalia Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v fleisher@list.ru

Andrukhova Marina Valeryevna – Master of Biology, Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m and arina@mail.ru

Поступила 18.09.2018