

УДК 676.038.22

**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Ф. Н. Капуцкий**, доктор химических наук, академик (НИИ ФХП БГУ);  
**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);  
**Д. И. Шиман**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник (НИИ ФХП БГУ);  
**Л. А. Лесун**, магистрант (БГТУ), **Я. В. Касперович**, студент (БГТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ МАКУЛАТУРНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Статья посвящена изучению эффективности упрочняющего действия впервые полученных добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на свойства бумаги из макулатурного сырья. Установлено, что для модификации сополимеров стирола целесообразно использовать  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Предпочтительное содержание малеинового ангидрида в составе сополимеров составляет 20–22 мол. %. Молекулярная масса модифицированных сополимеров стирола должна находиться в пределах 5500–6500 у. е. Упрочняющее действие сополимеров стирола проявляется при содержании их в волокнистой суспензии в количестве 0,5% от массы а. с. в. Температура сушки ( $120 \pm 2$ )°C усиливает это действие, о чем свидетельствует прочность образцов бумаги.

Article is devoted studying of effectiveness of the reinforcing of first received additives on the basis of copolymers of styrene and maleic anhydride on the properties of paper from waste paper raw materials. It was established, that modification of copolymers of styrene advisable to carry out  $\text{NH}_4\text{OH}$ , preferred maleic anhydride content of 20–22 mol. %. The molecular weight of maleic anhydride copolymers should be in the range 5500–6500. Strengthening effect is manifested in the styrene content in their fibrous slurry in an amount of 0,5% by weight of abs. dry. The drying temperature ( $120 \pm 2$ )°C enhances this effect, as evidenced by the strength of the paper samples.

**Введение.** В настоящее время все более важное значение в бумажном производстве в качестве сырья приобретает макулатура. За счет использования вторичного волокнистого сырья в бумажной промышленности наблюдается стабильное увеличение объемов производства бумаги [1]. Однако характерной особенностью вторичного волокна является проявление гораздо худших бумагообразующих свойств по сравнению с первичными полуфабрикатами (целлюлозой). Кроме того, снижение качества макулатурного сырья из-за возрастания циклов его переработки уменьшает эффективность функционирования бумагоделательной машины и создает трудности в достижении требуемых прочностных свойств готовой продукции. Перспективным способом решения указанной проблемы является применение в композиции бумажной массы упрочняющих добавок, эффективность действия которых зависит от условий их получения и модификации. В качестве таких добавок в технологии бумаги широкое применение

нашли самые разнообразные соединения, однако большинство из них находят ограниченное применение по причине высокой стоимости. Кроме того, отсутствие в Республике Беларусь собственного производства упрочняющих добавок ставит производителей бумаги в зависимость от импортеров данной продукции.

По этой причине получение и применение новых отечественных упрочняющих добавок является актуальным направлением в рамках существующей в стране импортозамещающей политики. В связи с этим сотрудниками лаборатории катализа полимеризационных процессов НИИ ФХП БГУ были синтезированы новые добавки на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида, эффективность упрочняющего действия которых оценивалась на кафедре химической переработки древесины БГТУ.

Синтезированные добавки водорастворимы, что является одним из условий применения их в композиции для изготовления бумаги, имеют слабый анионный характер (рис. 1).

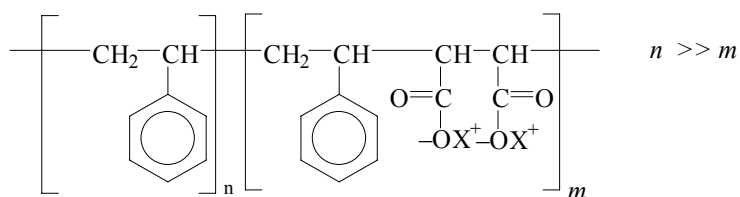


Рис. 1. Структура сополимеров стирола и малеинового ангидрида

**Основная часть.** Целью настоящей работы являлось определение эффективности упрочняющего действия модифицированных сополимеров стирола и малеинового ангидрида при получении макулатурных видов бумаги.

В качестве волокнистого сырья для изготовления образцов бумаги применяли макулатуру смешанную марок МС-2А, МС-6Б, МС-13В (ГОСТ 10700–97) со степенью помола 40°ШР. Проклейку бумажной массы осуществляли эмульсией на основе димеров алкилкетена (АКД) («Ультрасайз-200» ТУ 2499-004-70048729-07) в сочетании с катионным крахмалом («Hi-Cat» ТУ 9187-002-96457359-07). Сравнительной оценке подвергали образцы добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида, отличающиеся видом модифицирующего агента ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (табл. 1).

Таблица 1  
Характеристика образцов упрочняющих добавок, отличающихся модифицирующим агентом

Наименование исследуемого образца	Модифицирующий агент	Молекулярная масса, у. е.	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
№ 1	$\text{NH}_4\text{OH}$	5000	20,1
№ 2	$\text{NaOH}$		
№ 3	$\text{KOH}$		
№ 4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		

Объекты исследования – образцы бумаги массой одного метра квадратного 80 г, содержащие в композиции модифицированный катионный крахмал (расход 0,54% от а. с. в.), проклеивающую эмульсию АКД (расход 0,13% от а. с. в.) и исследуемые образцы модифицированных сополимеров стирола. Дозирование химикатов осуществлялось в указанной выше последовательности. Образцы бумаги были изготовлены на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия).

На первом этапе исследований было изучено влияние условий модификации исследуемых сополимеров на эффективность их упрочняющего действия в зависимости от содержания добавок в композиции бумажной массы (табл. 1). Расход варьировали в диапазоне от 0 до 2,0% от а. с. в. Полученные результаты изменения разрывной длины и впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги представлены на рис. 2 и 3.

Сравнительный анализ зависимостей изменения разрывной длины (рис. 2) и впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 3) в зависимости от расхода добавок свидетельствует о высокой эффективности упрочняющего действия исследуемых образцов добавок № 1 и 2, модифицированных  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$  соответственно.

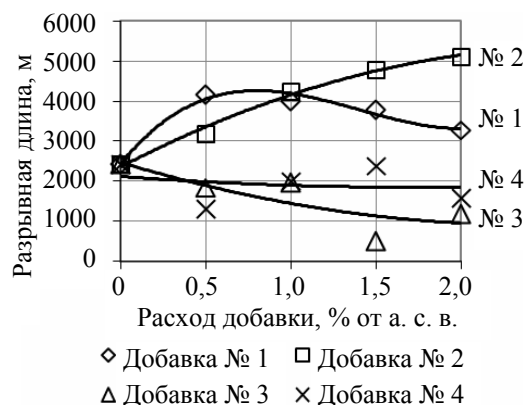


Рис. 2. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от вида и расхода добавки

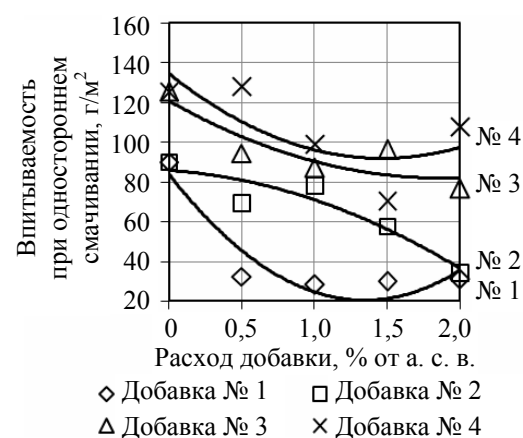


Рис. 3. Изменение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от вида и расхода добавки

Наибольший прирост разрывной длины наблюдается при содержании образцов добавок в композиции бумаги 0–1,0% от а. с. в. Увеличение расхода более 1,5–2,0% от а. с. в. нецелесообразно, поскольку при этом наблюдается меньший прирост разрывной длины образцов бумаги при незначительном увеличении впитываемости при одностороннем смачивании. Наряду с этим повышенный расход увеличит себестоимость готовой продукции. Важно отметить также, что наилучшая впитываемость при одностороннем смачивании (28,2–32,4 г/м<sup>2</sup>) обеспечивается при использовании сополимера стирола и малеинового ангидрида, модифицированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Это обусловило проведение дальнейших исследований, направленных на определение эффективности действия добавок, модифицированных водным аммиаком ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), отличающихся молекулярной массой и содержанием малеинового ангидрида (табл. 2). Расход ( $R$ , % от а. с. в.) исследуемых добавок варьировали от 0 до 1,5% с шагом 0,5% от а. с. в.

Таблица 2

**Характеристика образцов упрочняющих добавок, модифицированных водным аммиаком**

Наименование исследуемого образца	Модифицирующий агент	Молекулярная масса, у. е.	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
№ 1	NH <sub>3</sub>	5000	20,1
№ 5		6500	22
№ 6		5500	15,5

Полученные результаты, описывающие влияние указанных выше условий синтеза и модификации исследуемых добавок на разрывную длину и впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги, представлены на рис. 4 и 5.

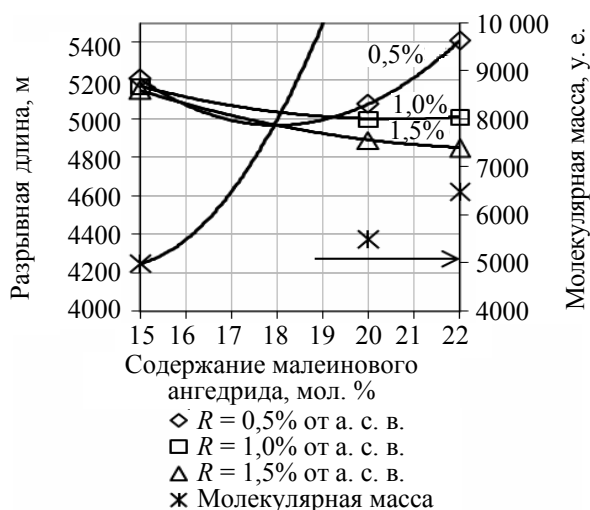


Рис. 4. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания малеинового ангидрида в композиции исследуемых сополимеров стирола

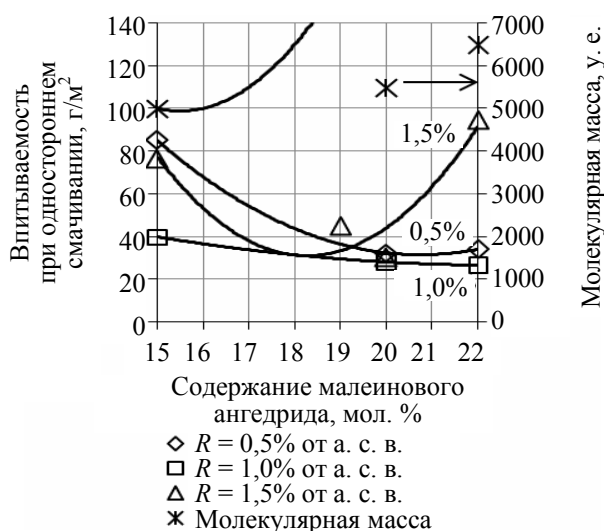


Рис. 5. Изменение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от содержания малеинового ангидрида в композиции исследуемых сополимеров стирола

Сопоставительный анализ графических зависимостей (рис. 3 и 4) показал, что наилучшие прочностные и гидрофобные свойства образцов бумаги достигаются при расходе исследуемых добавок 0,5% от а. с. в. Наряду с этим практический интерес представляет диапазон содержания звеньев малеинового ангидрида 20–22 мол. % и значение молекулярной массы в пределах 5500–6000 у. е.

На основании полученных результатов по изучению влияния свойств вспомогательных добавок на показатели качества бумаги был выбран предпочтительный расход добавок 0,5% от а. с. в. Содержание модифицированных сополимеров стирола в указанном количестве в композиции бумажной массы обеспечит повышение разрывной длины на 20–28% в сочетании с требуемой гидрофобностью для клееных видов бумаги в диапазоне 25–35 г/м<sup>2</sup>.

Важным аспектом возможности применения новых химических вспомогательных веществ в композиции бумаги является обеспечение требуемого режима сушки образцов. Это обусловило необходимость следующего этапа исследований, направленного на изучение влияния режимных параметров сушки образцов бумаги на их физико-механические и гидрофобные свойства (табл. 3). В качестве добавки для сравнения использовали продукт на основе полиамидполиаминэпихлоргидрина (Melapret марки PAE/A).

Из табл. 3 видно, что с увеличением температуры сушки образцов бумаги значения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве возрастают, при этом образцы добавок № 1 и 5 дают сопоставимые результаты. Однако следует отметить, что сушка образцов при температуре 130°C является экономически нецелесообразной. При 120°C наблюдаются сопоставимые результаты для исследуемых образцов добавок и традиционных (Melapret), о чем свидетельствует жесткость образцов бумаги при разрыве, достигающая 380–389 кН/м. Эффект повышения жесткости образцов указывает на увеличение межволоконных сил связи в бумаге. Повышение жесткости является актуальной проблемой для упаковочных видов бумаги и является важным направлением в улучшении их качества. Повышение модуля Юнга при увеличении температуры сушки образцов бумаги свидетельствует о соответствующем увеличении жесткости бумаги и поэтому является немаловажным показателем при оценке упрочняющего действия исследуемых добавок. Наилучшие гидрофобные свойства достигаются при температуре сушки образцов бумаги 120°C, значения впитываемости при одностороннем смачивании находятся в пределах 18,4–21,2 г/м<sup>2</sup>.

Таблица 3

## Показатели качества образцов бумаги, изготовленных с применением добавок № 1, 5, Melapret при различной температуре сушки

Наименование исследуемого образца	Температура сушки образцов бумаги, °С	Значения показателей качества для образцов бумаги				
		Разрывная длина, м	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м <sup>2</sup>	Жесткость при разрыве, кН/м	Модуль Юнга, ГПа	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>
№ 1	100	3540	31,1	357,6	2,21	84,7
	110	3550	28,3	370,3	2,26	30,4
	120	3590	28,7	380,8	2,41	34,0
	130	3490	31,3	361,3	2,26	48,2
№ 5	100	3725	27,7	403,8	2,38	50,9
	110	3725	31,4	392,8	2,40	41,3
	120	3385	25,4	372,2	2,36	18,4
	130	3575	27,6	376,7	2,35	42,6
Melapret	110	4165	40,7	390,5	2,35	19,2
	110	3670	35,9	346,4	2,20	27,5
	120	3980	40,6	389,0	2,43	21,2
	130	4635	54,7	407,5	2,44	16,1

Следует отметить, что упрочняющее действие исследуемых образцов добавок аналогично действию Melapret (импортный продукт). В результате исследований влияния температурного режима сушки при использовании в композиции новых добавок установлена температура сушки образцов бумаги ( $120 \pm 2$ )°С, обеспечивающая достижение высоких физико-механических свойств готовой продукции в сочетании с требуемой гидрофобностью.

**Заключение.** Показано, что эффективность упрочняющего действия сополимеров стирола и малеинового ангидрида зависит от условий их модификации. Установлено, что модификацию сополимеров целесообразно осуществлять с использованием водного аммиака NH<sub>4</sub>OH. При этом содержание звеньев малеинового ангидрида должно составлять 20–22 мол. %, молекулярная масса должна находиться в пределах

5500–6500 у. е. Установлены зависимости влияния вида и расхода исследуемых добавок на основные показатели качества образцов бумаги. Рекомендуемый предпочтительный расход исследуемых образцов модифицированных сополимеров стирола составляет 0,5% от а. с. в. Установлена целесообразность сушки образцов бумаги при температуре ( $120 \pm 2$ )°С. Определена возможность использования модифицированных сополимеров стирола и малеинового ангидрида для упрочнения макулатурных видов бумаги взамен импортных аналогов.

## Литература

1. Пузырев, С. С. Переработка макулатуры: состояние, проблемы, перспективы / С. С. Пузырев // Мир бумаги. – 2003. – № 5. – С. 32–35.

Поступила 20.03.2012