

В. Л. Флейшер, мл. науч. сотрудник; А. И. Ламоткин, доцент; Н. В. Черная, доцент

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КЛЕЕВОЙ КАНИФОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

The mathematical dependences describing the main physical, chemical and sizing characteristics of sizing rosin composition on its recipe are established. These mathematical models allow to predict the characteristics of sizing rosin composition and paper regulating the process of its receipt. It is determined the optimal recipe of sizing rosin composition while which the best combination of quality indicators of the composition and paper received while it use is reached.

Одним из перспективных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности является создание и внедрение высокосмоляных продуктов модификации канифоли, позволяющих перевести процесс проклейки бумаги и картона из традиционной кислой среды в более эффективную нейтральную. Следствием этого является повышение и стабилизация гидрофобных свойств бумажной и картонной продукции при одновременном снижении расходов проклеивающего материала и коагулянта.

Создание высокосмоляных продуктов модификации канифоли основано на введении в их рецептуру модифицирующих добавок, полученных на основе смоляных кислот канифоли и аминокспиртов [1].

Кроме этого, применение таких модифицирующих добавок позволяет снизить расход дорогостоящего казеина и получать проклеивающие материалы с повышенным содержанием в них свободных смоляных кислот. После разведения клеевой канифольной композиции в воде полученные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью.

Следовательно, актуальной является проблема разработки рецептуры клеевой канифольной композиции, обладающей улучшенными физико-химическими и проклеивающими свойствами, с целью использования ее для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде.

На физико-химические и проклеивающие свойства клеевой канифольной композиции влияют такие факторы, как расход модифицирующей добавки, едкого натра и казеината аммония. Процесс получения клеевой канифольной композиции состоит из следующих основных стадий:

- 1) получение модифицирующей добавки (продукт А), представляющей собой продукт взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином с образованием амида и/или эфира;
- 2) получение малеинезированной талловой канифоли (продукт В);
- 3) получение продукта С путем смешения продуктов А и В;
- 4) получение казеината аммония;
- 5) частичная нейтрализация смоляных кислот (из расчета 60%) в аддукте (продукт С) едким натром;

б) стабилизация частиц дисперсной фазы клеевой канифольной композиции с использованием казеината аммония.

Свойства клеевых канифольных композиций оценивали такими характеристиками, как содержание сухих веществ и свободных смоляных кислот, а также рН разведенной эмульсии и ее агрегативная устойчивость.

Гидрофобные свойства бумаги оценивали впитываемостью воды при одностороннем смачивании. Прочностные свойства бумаги характеризовали разрывной длиной. Образцы бумаги массой 80 г/м² изготавливали из волокнистой суспензии, имеющей концентрацию 1% и размолотую до степени помола 35°ШР. В качестве волокнистого материала использовали целлюлозу беленую сульфатную хвойную. Расход клеевой канифольной композиции составлял 1,5% от абсолютно сухого волокна, расход коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ – 3,45%. Соотношение клей : коагулянт составляло 1 : 2,3.

При получении образцов клеевой канифольной композиции к малеинезированной канифоли (100 мас. ч.) добавляли расчетные количества модифицирующей добавки (X_1 , мас. ч.), едкого натра (X_2 , мас. ч.) и казеината аммония (X_3 , мас. ч.). Их расходы варьировали следующим образом: X_1 от 20 до 40, X_2 от 10 до 30 и X_3 от 60 до 80. Проведенные предварительные исследования показали, что предпочтительные концентрации составляют 21 мас. % для едкого натра и 10 мас. % для казеината аммония. В качестве модифицирующей добавки использовали образцы продуктов взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином. Их кислотное число увеличивали от 70 до 120 мг КОН/г. Модифицирующие добавки получали при постоянном мольном соотношении реагентов 1 : 1 и температуре реакции 170°С. Данная температура реакции позволяет максимально сместить химическое взаимодействие компонентов в сторону образования оксиэтиламида канифоли при минимизации содержания аминокетилового эфира канифоли. Свойства полученных образцов модифицирующих добавок представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что увеличение продолжительности реакции от 1 до 7 ч при температуре 170±2°С приводит к снижению кислотного

числа от 120 до 70 мг КОН/г. При этом температура размягчения повышается с 30 до 49°C. Образцы модифицирующих добавок, полученные при 160 и 180°C, имеют кислотные числа 129 и 62 мг КОН/г соответственно, что делает их непригодными для дальнейшего использования в рецептурах клеевых канифольных композиций из-за низкой агрегативной устойчивости канифольных эмульсий.

Клеевые канифольные композиции получали с использованием образцов 1–4 модифицирующих добавок. Установлено, что клеевые канифольные композиции, содержащие в качестве модифицирующей добавки образцы 3 и 4, после разведения в воде образуют агрегативно неустойчивую эмульсию. Это ограничивает дальнейшее использование таких эмульсий для проклейки бумаги и картона.

Образец 1 содержит большое количество исходной талловой канифоли и моноэтаноламина, что не обеспечивает конечному продукту требуемых проклеивающих свойств. При этом модифицирующая добавка с кислотным числом 98 мг КОН/г и температурой размягчения 33–36°C (образец 2) придает клеевой канифольной композиции требуемые физико-химические и проклеивающие свойства.

Установлено, что увеличение расхода модифицирующей добавки приводит к незначительному снижению разрывной длины. Максимальное значение (6100–6400 м) наблюдается в области невысокого расхода модифицирующей добавки, составляющего 20–30 мас. ч. В этом же интервале находятся и наилучшие показатели впитываемости воды при одностороннем смачивании образцов бумаги; данный показатель находится в диапазоне 13–24 г/м² в зависимости от содержания в рецептуре композиции казеината аммония и едкого натра.

Проведенные исследования показали, что наиболее целесообразным является использование в рецептуре клеевой канифольной компо-

зиции модифицирующей добавки, имеющей кислотное число 98 мг КОН/г, температуру размягчения 33–36°C и полученной при температуре 170±2°C и мольном соотношении талловой канифоли и моноэтаноламина 1 : 1.

Следовательно, изменяя расход модифицирующей добавки, едкого натра и казеината аммония, можно управлять физико-химическими и проклеивающими свойствами клеевой канифольной композиции. Это предопределило необходимость оптимизации компонентного состава клеевой канифольной композиции с целью разработки технологии ее получения и обеспечения улучшенных физико-химических и проклеивающих свойств.

Клеевая канифольная композиция должна содержать свободные смоляные кислоты. Их присутствие улучшает проклеивающие свойства клеевой канифольной композиции с последующим обеспечением перевода процесса проклейки из кислой среды в нейтральную. Применение клеевой канифольной композиции с повышенным содержанием свободных смоляных кислот позволяет уменьшить расходы как проклеивающего материала, так и коагулянта.

Для достижения поставленной цели был реализован трехфакторный эксперимент с использованием плана Бокса – Хартли, включающего вершины К-мерного гиперкуба, середины граней и центр области планирования [2, 3]. В качестве управляющих независимых переменных были выбраны следующие факторы: расход модифицирующей добавки (X_1 , мас. ч.), расход едкого натра (X_2 , мас. ч.) и расход казеината аммония (X_3 , мас. ч.).

Эти параметры изменяли следующим образом: X_1 увеличивали от 20 до 40 мас. ч.; X_2 увеличивали от 10 до 30 мас. ч.; X_3 увеличивали от 60 до 80 мас. ч. Шаг варьирования составлял 10 мас. ч. При этом доля малеинезированной канифоли составляла 100 мас. ч.

Таблица 1

Условия получения и свойства модифицирующих добавок (продуктов взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином)

Номер образца	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Мольное соотношение моноэтаноламина и талловой канифоли	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
1	170±2	1	1 : 1	120	30–35
2	170±2	3	1 : 1	98	33–36
3	170±2	5	1 : 1	82	37–41
4	170±2	7	1 : 1	70	46–49
5	160±2	5	1 : 1	129	29–33
6	180±2	5	1 : 1	62	55–59

Свойства клеевой канифольной композиции характеризовали содержанием сухих веществ (Y_1 , %) и свободных смоляных кислот (Y_2 , %). Проклеивающие свойства клеевой канифольной композиции оценивали по таким гидрофобным показателям, как впитываемость воды при одностороннем смачивании (Y_3 , г/м²) и степень проклейки по штриховому методу (Y_5 , мм). Прочность образцов бумаги определяли по разрывной длине (Y_4 , м). План эксперимента и результаты его реализации представлены в табл. 2.

Образцы бумаги получали по стандартной методике на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Германия). Расход клеевой канифольной композиции составлял 1,5% от абсолютно сухого волокна, расход коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ был постоянным – 3,45%. Соотношение клей : коагулянт составляло 1 : 2,3.

Из табл. 2 видно, что степень проклейки по штриховому методу практически одинакова для всех полученных клеевых композиций и равна 2,0–2,4 мм, что свидетельствует о высоких проклеивающих свойствах полученных 15-ти образцов композиции. Однако для окончательной оценки проклеивающих свойств клеевой канифольной композиции целесообразно использовать такой показатель, как впитываемость при одностороннем смачивании, поскольку он характеризует даже незначительные улучшения свойств клеевых канифольных композиций.

Экспериментальные данные были обработаны на ЭВМ с использованием прикладной программы Excel с целью нахождения коэффициентов полиномиальных уравнений регрессии $Y_i = f(X_1, X_2, X_3)$. Полученные адекватные уравнения описывают зависимости основных свойств клеевой композиции (Y_1, Y_2) и бумаги (Y_3, Y_4) от рецептуры клеевой канифольной композиции:

$$Y_1 = 100,57 - 0,50 \cdot X_1 - 0,35 \cdot X_2 - 0,37 \cdot X_3 - 6,11 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,65 \cdot 10^{-3} \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,62 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2 + 1,69 \cdot 10^{-3} \cdot X_2^2 - 3,30 \cdot 10^{-3} \cdot X_3^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = -73,27 + 4,71 \cdot X_1 + 0,93 \cdot X_2 + 1,37 \cdot X_3 - 3,75 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,51 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_3 + 3,00 \cdot 10^{-2} \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,61 \cdot 10^{-2} \cdot X_1^2 - 7,11 \cdot 10^{-2} \cdot X_2^2 - 1,12 \cdot 10^{-2} \cdot X_3^2; \quad (2)$$

$$Y_3 = 6,35 - 0,91 \cdot X_1 + 0,34 \cdot X_2 + 0,69 \cdot X_3 + 1,63 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,75 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_3 + 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,71 \cdot 10^{-2} \cdot X_1^2 - 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot X_2^2 - 3,82 \cdot 10^{-3} \cdot X_3^2; \quad (3)$$

$$Y_4 = 5602,18 - 18,62 \cdot X_1 - 76,07 \cdot X_2 + 37,92 \cdot X_3 - 0,19 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,43 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,79 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,64 \cdot X_2^2 + 0,49 \cdot X_3^2 - 0,21 \cdot X_3^2. \quad (4)$$

Уравнения регрессии проверялись на адекватность в соответствии с методикой, изложенной в [3]. Статистические характеристики по-

линомиальных уравнений регрессии (1–4) представлены в табл. 3.

Сопоставительный анализ поверхностей отклика уравнений регрессии, выполненный в среде STATISTICA, показал, что качество образцов бумаги зависит от физико-химических и проклеивающих свойств клеевой канифольной композиции. Следовательно, оптимальная рецептура клеевой канифольной композиции должна обеспечить ей такие физико-химические свойства, при которых она будет обладать повышенными проклеивающими свойствами.

Это потребовало решения компромиссной оптимизационной задачи, которая была сформулирована следующим образом: определить удельные расходные нормы компонентов клеевой канифольной композиции, при которых достигалось бы наилучшее сочетание показателей качества как самой композиции, так и бумаги, полученной при ее использовании.

Задача решалась в электронных таблицах Excel. Для значений показателей качества клеевой канифольной композиции и образцов бумаги были получены соответствующие уравнения частных функций желательности в соответствии с методикой, изложенной в [3]. С использованием полученных уравнений были рассчитаны значения обобщенного критерия оптимизации W_i в каждой строке плана эксперимента (табл. 4) и определены коэффициенты аппроксимирующего полинома для обобщенного критерия оптимизации W .

Зависимость обобщенного критерия оптимизации (W) от расходов модифицирующей добавки (X_1), едкого натра (X_2) и казеината аммония (X_3) имеет вид:

$$W = -5,11 - 1,26 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 + 1,04 \cdot 10^{-2} \cdot X_2 + 0,18 \cdot X_3 - 4,51 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,74 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_3 + 2,26 \cdot 10^{-4} \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 9,27 \cdot 10^{-4} \cdot X_2^2 - 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot X_3^2. \quad (5)$$

Применение надстройки «Поиск решения» позволило определить оптимальное сочетание компонентов для получения клеевой канифольной композиции, при котором достигается максимальное значение обобщенного критерия оптимизации $W = 0,908$. Оптимальная рецептура клеевой канифольной композиции, ее физико-химические свойства и показатели качества бумаги представлены в табл. 5.

Установлены математические зависимости (1–4), описывающие основные физико-химические и проклеивающие свойства клеевой канифольной композиции в зависимости от ее рецептуры. Данные математические модели позволяют прогнозировать свойства клеевой канифольной композиции бумаги и, тем самым, управлять процессами их получения.

Таблица 2

Условия проведения эксперимента и его результаты

Номер опыта	Рецептура клеевой канифольной композиции			Основные свойства клеевых канифольных композиций		Основные свойства бумаги		
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	20	10	60	65	35	14,2	6150	2,0
2	40	10	60	68	50	15,0	6080	2,4
3	20	30	60	60	18	19,3	6040	2,4
4	40	30	60	63	27	27,5	5780	2,4
5	20	10	80	56	28	16,2	6320	2,4
6	40	10	80	67	42	16,5	5970	2,0
7	20	30	80	53	20	25,1	6420	2,4
8	40	30	80	55	22	30,3	6100	2,4
9	30	20	60	67	46	16,3	5810	2,4
10	30	20	80	57	41	15,1	6210	2,4
11	20	20	70	62	43	12,8	6300	2,4
12	40	20	70	64	48	17,6	5890	2,4
13	30	10	70	66	44	19,5	6320	2,4
14	30	30	70	62	30	22,6	5840	2,0
15	30	20	70	64	38	20,4	5970	2,0

Таблица 3

Статистические характеристики полиномиальных уравнений регрессии

Параметр	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Дисперсия воспроизводимости	1,85	1,64	181,65	0,43
Дисперсия адекватности	7,32	6,33	187,37	0,54
Критерий Фишера	3,94	3,86	1,09	1,25
Среднеквадратичное отклонение	2,70	3,11	136,18	0,73
Доверительный интервал	1,36	1,57	69,2	0,51

Таблица 4

План эксперимента с расчетом обобщенного критерия оптимизации

Номер опыта	Состав клеевых композиций			Значения частных функций желательности				Значения обобщенного критерия оптимизации W_i
	X_1	X_2	X_3	$d1(Y_1)$	$d2(Y_2)$	$d3(Y_3)$	$d4(Y_4)$	
1	20	10	60	0,891	0,708	0,930	0,752	0,815
2	40	10	60	0,950	0,950	0,918	0,641	0,854
3	20	30	60	0,638	0,050	0,793	0,563	0,346
4	40	30	60	0,820	0,385	0,210	0,050	0,240
5	20	10	80	0,265	0,432	0,893	0,908	0,552
6	40	10	80	0,935	0,868	0,886	0,408	0,736
7	20	30	80	0,050	0,098	0,409	0,950	0,209
8	40	30	80	0,175	0,165	0,050	0,676	0,177
9	30	20	60	0,935	0,918	0,891	0,084	0,504
10	30	20	80	0,363	0,851	0,916	0,823	0,695
11	20	20	70	0,770	0,883	0,950	0,896	0,872
12	40	20	70	0,079	0,936	0,855	0,226	0,611
13	30	10	70	0,916	0,896	0,784	0,908	0,874
14	30	30	70	0,770	0,521	0,606	0,129	0,421
15	30	20	70	0,859	0,790	0,704	0,408	0,673

Определена оптимальная рецептура клеевой канифольной композиции. Оптимальным сочетанием компонентов рецептуры, для которой обобщенный критерий оптимизации равен 0,908, являются следующие расходные нормы химикатов (мас. ч.): малеинезированная канифоль – 100, модифицирующая добавка – 20, раствор едкого натра концентрацией 21% – 22,

раствор казеината аммония концентрацией 10% – 73. Клеевая канифольная композиция содержит 60±5% сухих веществ и не менее 40% свободных смоляных кислот. Применение ее позволяет снизить впитываемость при одностороннем смачивании до 18 г/м² при сохранении первоначальной прочности бумажного листа (разрывная длина 6200 м).

Таблица 5

Оптимальная рецептура клеевой канифольной композиции, ее физико-химические и проклеивающие свойства

Показатель	Значение
Состав модифицирующей добавки, мас. ч.	
талловая канифоль	100
моноэтаноламин	15
Рецептура клеевой канифольной композиции, мас. ч.	
малеинезированная канифоль	100
модифицирующая добавка	20
едкий натр ($C = 21\%$)	22
казеинат аммония ($C = 10\%$)	73
Свойства клеевой канифольной композиции	
содержание сухих веществ, %	60
содержание свободных смоляных кислот, %	45
Свойства бумаги	
степень проклейки по штриховому методу, мм	2,4
впитываемость при одностороннем смачивании, $г/м^2$	18
разрывная длина, м	6200

Таким образом, разработанная клеевая канифольная композиция содержит 45% свободных соляных кислот и 60% сухих веществ. Модифицирующей добавкой является продукт взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином; она имеет кислотное число 98 г КОН/г и температуру размягчения 33–36°C. Применение такой композиции для проклейки бумаги обеспечивает высокую степень проклейки по штриховому методу и низкую впитываемость при одностороннем смачивании, равные 2,4 мм и 18 г/м² соответственно.

Литература

1. Пат. 5201944 (США), МКИ С 09 D 189/00. Size composition papermaking / Nakata T., Aoki K., Kakogawa S., Himeji Y., Kakogawa M. – № 707,791; Заявл. 30.05.91; Опубл. 13.04.93.
2. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. – Красноярск: Красноярский ун-т, 1982. – 192 с.
3. Применение методов в ЭВМ. Планирование и обработка результатов эксперимента: Учебное пособие / А. И. Остакин, В. П. Тюленев, А. В. Романов и др. – Мн.: Высш. школа, 1989. – 218 с.