

Синтез модифицированных карбаминоформальдегидных олигомеров и разработка ресурсосберегающих технологий их применения при получении клееных и мелованных видов бумаги и картона

Черная Н.В., Чернышева Т.В., Шашок Ж.С., Карпова С.В., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск,
Республика Беларусь, chornaya@belstu.by

К перспективным олигомерам аминокальдегидного типа относятся карбаминоформальдегидные олигомеры (КФО) и карбаминоформальдегидные смолы (КФС). Их широко применяют в целлюлозно-бумажной промышленности для придания бумаге и картону прочности в сухом и в особенности во влажном состояниях.

Сдерживающими факторами использования КФО и КФС при производстве конкретных видов продукции в целом и в технологии бумаги и картона в частности являются проявляющиеся следующие недостатки [1, 2]: 1) токсичность произведенной продукции из-за присутствующего в ней свободного формальдегида, а также продолжающееся нежелательное его выделение в окружающую среду в процессе эксплуатации этой продукции; 2) невысокий срок хранения товарных продуктов из-за сопровождающегося нежелательного повышения вязкости; 3) ограниченная смешиваемость с водой; 4) хрупкость и термическая нестабильность в отвержденном состоянии.

Для устранения недостатков КФО их модифицируют низкомолекулярными соединениями [3, 4]. Последние содержат реакционноспособные функциональные группы, способные активно взаимодействовать с метилольными группами олигомеров с образованием новых метиленовых и диметиленэфирных связей и др.

Выбор модифицирующего вещества обусловлен его химической природой, способностью химически взаимодействовать с КФО, водорастворимостью, нетоксичностью и доступностью сырьевой базы.

К перспективным модифицирующим веществам относится, по нашему мнению, лактам ϵ -аминокапроновой кислоты (далее – ϵ -капролактam). Присутствие в структуре этого соединения двух функциональных групп (карбамидной и амидной) позволяет участвовать ему в реакциях полимеризации и поликонденсации. Синтезированный модифицированный карбаминоформальдегидный олигомер (МКФО) содержит в своей структуре такие дополнительные группы, как гидроксильные –ОН, аминные –NH– и амидные –CONH₂. Эти группы способны, на наш взгляд [5], участвовать в процессах упрочнения клееных видов бумаги и картона, а также улучшать их печатные свойства после нанесения на их поверхность мелованных паст.

Поэтому можно рассматривать возможность применения МКФО (разработка БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь) по двум основным направлениям. По первому направлению – в составе проклеенных бумажных масс, из которых получают клееные виды бумаги и картона. По второму направлению – в составе меловальных паст, после нанесения которых на поверхность бумаги (картона), получают мелованные виды продукции.

Использование МКФО в проклеенных бумажных массах (первое направление) может, по нашему мнению, способствовать исключению из их состава дорогостоящих импортных упрочняющих веществ, среди которых повышенным потребительским спросом на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и за рубежом пользуются Hi-Cat, Floures 150 и Neitrostrenght PA 13. Полученные клееные виды бумаги и картона должны, по нашему мнению, обладать улучшенной прочностью благодаря участию гидроксильных, аминных и амидных групп, присутствующих в структуре МКФО, в процессе дополнительного связеобразования.

Применение МКФО в составе меловальных паст (второе направление) позволит, на наш взгляд, во-первых, усилить одновременно когезионные и адгезионные взаимодействия частиц пигментов между собой и с поверхностью бумаги (картона) соответственно и, во-вторых, увеличить жизнеспособность меловальных паст за счет предотвращения роста в них

микроорганизмов. Эти положительные эффекты, достигаемые при использовании МКФО, должны способствовать улучшению печатных свойств мелованных видов бумаги и картона по сравнению с мелованными покрытиями, содержащими традиционно применяемые природные связующие. В качестве последних широко применяют нейтрийкарбоксиметилцеллюлозу, казеиновый клей, крахмал и модифицированные продукты на их основе.

Цель исследования – разработка условий синтеза и получение образцов МКФО с улучшенными физико-химическими, эксплуатационными и потребительскими свойствами и изучение их влияния на качество клееных и мелованных видов бумаги и картона.

В лабораторных условиях образцы МКФО получали на основе карбамидоформальдегидного концентрата (КФК), физико-химические свойства которого соответствовали ТУ 21-81-00203803-2003. КФК представлял собой водный раствор формальдегида и карбамида, содержание которых составляло $60,0 \pm 0,5$ и $25,0 \pm 0,5\%$ соответственно. Синтез образцов МКФО включал последовательное осуществление четырех стадий [6]. На стадии I проводили конденсацию карбамида с формальдегидом в слабощелочной (или нейтральной) среде, что позволяло получать метилольные производные карбамида (моно-, ди- и в меньшей степени три- и тетра-метилолкарбамида). На стадии II осуществляли в кислой среде поликонденсацию метилольных соединений между собой и с карбамидом (первой порции). На стадии III проводили в щелочной среде доконденсацию смолообразных продуктов в присутствии карбамида (второй порции) с целью уменьшения содержания свободного (несвязанного) формальдегида. На стадии IV осуществляли в щелочной среде модифицирование КФО с использованием ϵ -капролактама. Синтезированный продукт представлял собой МКФО.

В лабораторных условиях были синтезированы 24 образца МКФО, для получения которых изменяли соотношение используемых компонентов и условия их взаимодействия на каждой стадии (продолжительность (τ , мин) и температуру (t , °C)). Мольное соотношение карбамид : формальдегид увеличивали от 1 : 2,32 до 1 : 3,10 на стадии I и от 1 : 1,75 до 1 : 2,15 на стадии III. Значения pH реакционной среды находилось в диапазоне 7,5–8,5. Причем на стадии III доконденсацию проводили в три приема, что приводило к снижению содержания формальдегида по сравнению с одновременным введением всей порции карбамида. Для каждого образца МКФО определяли такие основные физико-химические свойства, как содержание сухих веществ, pH, коэффициент рефракции, вязкость по ВЗ-4 и содержание свободного формальдегида. По соотношению МКФО : вода и агрегатному состоянию полученных растворов дополнительно определяли допустимую смешиваемость образцов МКФО с водой, при которой сохраняется агрегативная устойчивость раствора.

На каждой стадии синтеза образцов МКФО изменяли продолжительность (τ , мин) и температуру (t , °C). Диапазон их изменения при получении образцов МКФО, отмеченных в таблице, составил: 1) $\tau = 15-30$ и $t = 88-92$ на стадии I; 2) $\tau = 60-90$ и $t = 92-96$ на стадии II; 3) $\tau = 30-40$ и $t = 50-60$ на стадии III; 4) $\tau = 55-65$ и $t = 60-70$ на стадии IV. Из 24 образцов, синтезированных МКФО выбраны 4 лучших. Условия их получения и физико-химические свойства представлены в таблице.

Из таблицы видно, что синтезированные МКФО отличались физико-химическими свойствами. Получено, что количество ϵ -капролактама, введенного в структуру МКФО, влияет на содержание свободного формальдегида в полученном продукте. Увеличение его количества от 0,10 до 0,25 молей способствует снижению содержания свободного формальдегида в 1,15–1,33 раза.

Предпочтительное соотношение компонентов при получении МКФО составляет, моль: на стадиях I и III карбамид : формальдегид 1 : 2,63 и 1 : 1,95 соответственно и на стадии IV карбамид : ϵ -капролактама 1 : 0,25.

Синтезированный МКФО (образец 4) обладает улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с известными аналогами КФ-Ж, КФ-Б и М-70, выпускаемыми по ГОСТ 14231-88. Содержание свободного формальдегида в образце 4 не превышает 0,43%, в то время как для известных карбамидоформальдегидных смол марок КФ-Ж, КФ-Б и М-70 этот

показатель регламентируется и должен находиться в диапазоне 0,7–1,0, 0,7–0,9 и 2,2–2,7% соответственно. При этом смешиваемость МКФО с водой достигает 1 : 500, в то время для указанных известных смол она регламентируется и при соотношении по объему 1 : 2 должна обеспечиваться полная смешиваемость, а для смолы марки КФ-МТ (БП) – предельная смешиваемость должна находиться в пределах от 1 : 4 до 1 : 10.

Таблица – Соотношение компонентов и физико-химические свойства образцов МКФО

Наименование параметра	Значение параметра для образца			
	1	2	3	4
Соотношение карбамид : формальдегид, моль:				
– на стадии I	1 : 3,10	1 : 2,32	1 : 2,63	1 : 2,63
– на стадии III	1 : 2,15	1 : 1,75	1 : 2,00	1 : 1,95
Мольное соотношение карбамид : ε-капролактан	1 : 0,10	1:0,25	1 : 0,10	1 : 0,25
Содержание сухих веществ, %	58,4	63,1	60,3	61,5
pH	7,9	8,5	8,0	8,4
Коэффициент рефракции	1,461	1,462	1,456	1,459
Вязкость по ВЗ-4, с	40–41	30–31	29–30	32–33
Содержание свободного формальдегида, %	1,05	0,39	0,54	0,43
Смешиваемость с водой	1 : 50	1 : 20	1 : 500	1 : 500

Эффективность применения МКФО в технологии клееных и мелованных видов бумаги и картона оценивали по комплексу физико-механических и печатных свойств бумажных и картонных образцов лабораторного изготовления соответственно. Получено, что клееные виды бумаги (80 г/м²) и картона (340 г/м²), содержащих в своей структуре МКФО в количестве 0,15% от абсолютно сухого волокна (а. с. в), имеют разрывную длину в пределах 6700–7000 м и влагопрочность 9–12%; аналогичные показатели качества достигаются при использовании известного аналога КФ-М в количестве 0,20% от а. с. в. Установлено, что расход упрочняющего вещества снижается на 25%, что свидетельствует о возможности получения клееных видов бумаги и картона по ресурсосберегающей технологии. Исследования показали, что замена природных связующих (4–6 мас. ч.) на новое синтетическое МКФО (2–3 мас. ч.) позволяет придать мелованным видам бумаги и картона необходимые печатные свойства, о чем свидетельствуют стойкость поверхности к выщипыванию и гладкость, достигающие 2,4 мм и 260 с при норме не менее 2,2 мм и 250 с соответственно.

Таким образом, синтезированные образцы МКФО можно отнести к перспективным соединениям. Они отличаются от известных аналогов способностью оказывать одновременно упрочняющее и связующее действие на клееные и мелованные виды бумаги и картона соответственно. Применение МКФО позволяет получать продукцию по ресурсосберегающим технологиям, о чем свидетельствует снижение расходов функциональных химических веществ на 25 и 50% при изготовлении клееных и мелованных видов бумаги и картона соответственно.

Список литературы:

1. Остапенко А.А., Мороз В.Н., Бараш В.А., Кожевников С.Ю., Дубовый В.К., Ковернинский И.Н. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами // Химия растительного сырья, 2012. № 1. С. 187–190.
2. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона : учеб. пособие. СПб : СПбГГУРП, 2013. 153 с.
3. Тарасов С.М., Азаров В.И., Кононов Г.Н., Иванова А.М. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминокальдегидных олигомеров // Лесной вестник, 2010. № 5. С. 152–156.
4. Тарасов С.М., Азаров В.И., Иванова А.М. Модификация аминокальдегидных олигомеров современными поверхностно-активными веществами // Лесной вестник, 2012. № 2. С. 130–135.
5. Черная Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона (Монография). Минск : БГТУ, 2009. 394 с.
6. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М. : Лесная промышленность, 1987. 221 с