

УДК 676.014.44:012

А. И. Ламоткин, доцент;  
Н. В. Черная, доцент

### **ПОЛУЧЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ НОВЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА**

In Belarus new glue compositions are manufactured. These compositions improve the paper and cardboard quality, decrease the electrolyte expenses in 1,8-2,8 times, raise the rhythm of the process of production and diminish the equipment and pipelines corrosion. The technology was inculcated at papermills and cardboard factories in Belarus.

Одним из перспективных направлений научно-исследовательской работы, проводимой на кафедре химической переработки древесины БГТУ, является получение и внедрение новых высокоэффективных клеевых композиций в производстве массовых и специальных видов бумаги и картона. Данные исследования базируются на дальнейшем развитии научных основ модификации канифоли и управления коллоидно-химическими процессами электролитной коагуляции микрогетерогенных систем при проклейке бумажной массы в кислой и нейтральной средах.

Важность решения этой актуальной проблемы обуславливается практической возможностью комплексного решения технологических, экономических и экологических проблем.

Повышение эффективности процесса гидрофобизации бумаги и картона сопровождается улучшением физико-механических показателей качества готовой продукции, приближая их к уровню мировых стандартов. Кроме этого, повышается ритмичность производственного цикла за счет снижения пенообразования в рециркулируемых потоках и уменьшения коррозии оборудования. Осуществление процесса проклейки бумажной массы в режиме гетероадагуляции способствует снижению загрязненности оборотных и сточных вод за счет увеличения степени удержания частиц клеевого осадка и наполнителя в структуре бумажного полотна.

Известно, что для гидрофобизации бумаги и картона используются проклеивающие материалы на канифольной и синтетической основе [1, 2].

Большой интерес представляют проклеивающие вещества, получаемые на основе канифоли, которые могут быть использованы для

проклейки бумажной массы как в кислой, так и в нейтральной средах. Эффективность их действия зависит от композиционного состава клеевых композиций, вида и расхода коагулянта, а также характера процесса электролитной коагуляции, протекающего в режимах гомокоагуляции или гетероадагуляции.

Практическая возможность получения широкого ассортимента гидрофобизирующих веществ на канифольной основе объясняется высокой реакционной способностью канифоли, состоящей из 75-90% смеси смоляных кислот, 1-8% жирных кислот, 5-10% нейтральных и 5-10% окисленных веществ [1]. На гидрофобизирующую способность проклеивающего вещества основное влияние оказывают смоляные кислоты, имеющие общую формулу  $C_{19}H_{29}COOH$  и отличающиеся изомерным состоянием, то есть положением и числом двойных связей. Так, например, по данным Ю.А.Крылатова и А.К.Страха [3], талловая канифоль содержит следующие смоляные кислоты (в %): левопимаровая - 1, абиетиновая - 30-37, дегидроабиетиновая - 30-35, палюстровая - 6-9, пимаровая и изопимаровая - 13-15. В живичной канифоли увеличивается содержание палюстровой кислоты до 20-23% и уменьшается доля дегидропимаровой кислоты до 7%. В экстракционной канифоли содержится в 1,5-2,0 раза больше палюстровой кислоты и в 2,5-3,0 раза меньше дегидроабиетиновой кислоты, чем в талловой канифоли.

В зависимости от способов модификации смоляных кислот и степени нейтрализации их едким натром получают клеевые композиции с требуемыми степенью дисперсности и коллоидно-химическими свойствами.

Основные способы модификации канифоли базируются на осуществлении процессов гидрирования, диспропорционирования или химической модификации, то есть основываются на изменении химического строения канифоли за счет присоединения к смоляным кислотам других соединений.

Анализ отечественной и зарубежной литературы [3,4] свидетельствует о том, что наиболее перспективным способом получения клеевых композиций на канифольной основе с заранее заданными свойствами является химическая модификация канифоли. На физико-химические свойства конечного продукта в первую очередь влияет природа модифицирующего агента, а также расходные и режимные параметры процесса модификации канифоли [5].

Традиционные гидрофобизирующие вещества, применяемые для проклейки бумаги и картона в кислой среде при значениях рН 5,0-5,2, получают путем обработки канифоли с малеиновым ангидридом с последующей нейтрализацией свободных смоляных кислот едким натром. На этом принципе основана технология получения клея-пасты марки ЖМ (на основе живичной канифоли). В производстве клея-пасты марки ТМ для модификации талловой канифоли используют моноэфир, полученный путем обработки малеинового ангидрида этилцеллозольвом или этиленгликолем. В обоих случаях товарный продукт содержит  $70 \pm 3\%$  сухих веществ. При этом содержание свободных и нейтрализованных смоляных кислот составляет 5-16% и 84-95% соответственно.

При гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде традиционными клеевыми эмульсиями процесс электролитной коагуляции осуществляется по классической теории [1] и завершается образованием частиц клеевого осадка в виде ди- и трирезинатов алюминия, которые представляют крупнодисперсный осадок со средним диаметром частиц около 1,5 мкм. Процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции. При этом расход коагулянта (сульфата алюминия) превышает расход гидрофобизирующего вещества в 4-5 раз, что способствует смещению значений рН проклеенной массы в кислую область. Это приводит к усилению коррозии оборудования, усиливает пенообразование в подсеточной ванне бумаго- и картоноделательной машины и рециркулируемых потоках, нарушая ритмичность производственного цикла. Поскольку процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции, то в бумажном полотне удерживается не более 50-55% частиц клеевого осадка, остальная часть удаляется с регистровой водой на стадии обезвоживания полотна. Это, в свою очередь, повышает загрязненность оборотных и сточных вод и снижает экологичность системы в целом.

В Республике Беларусь единственным предприятием-изготовителем клеевых композиций, применяемых для гидрофобизации бумаги и картона, является АО "Лесохимик" (г.Борисов). Это предприятие полностью обеспечивает своей продукцией, в частности клеями марок ТМ и ЖМ, двенадцать бумажных и картонных предприятий РБ, а также поставляет свою продукцию в страны ближнего зарубежья.

Анализ существующей технологической схемы на АО "Лесохимик" показал, что производственные мощности, а также

имеющиеся сырьевые источники позволяют производить на данном предприятии достаточно широкий ассортимент новых композиционных материалов для проклейки бумаги и картона.

Одним из наиболее перспективных способов получения высокоэффективных гидрофобизирующих составов является химическая модификация канифоли, что позволяет снизить степень дисперсности клеевых частиц, уменьшить их поверхностный заряд за счет снижения дзета-потенциала частиц дисперсной фазы и максимально приблизить процесс проклейки к режиму гетероадагуляции при гидрофобизации бумаги и картона как в кислой, так и в нейтральной средах.

На основании изложенного нами проводилась научно-исследовательская работа в два этапа. На первом из них решалась проблема получения мелкодисперсных частиц клеевого осадка при проклейке бумажной массы в кислой среде в режиме гетероадагуляции; на втором - проблема замены процесса проклейки в кислой среде на проклейку в нейтральной.

Одним из известных гидрофобизирующих веществ, используемых для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде, является клей "SACOCELL" австрийской фирмы "KRENS CHEMIE". Его получают на основе талловой канифоли в виде 30%-ной водной эмульсии. Для этого канифоль модифицируют формальдегидом и/или  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями и этерифицируют 2,5-10,0% третичных аминспиртов. После этого проводят диспергирование в присутствии ПАВов. Наряду с положительными свойствами данный клей имеет и некоторые недостатки. К ним относятся дефицитность и высокая стоимость модифицирующих и стабилизирующих компонентов, а также необходимость использования уникальных диспергаторов. Кроме того, при применении клея "SACOCELL" возникают трудности, связанные с его низкой морозоустойчивостью, что затрудняет транспортировку и хранение его при низких температурах (особенно в зимний период года).

В настоящей работе мы попытались создать высокоэффективные клеевые композиции для проклейки бумаги и картона в нейтральной и кислой средах путем применения новых модификаторов канифоли.

Для этой цели нами были использованы высшие алифатические спирты с широким диапазоном углеводородной цепи (от  $C_{10}$  до  $C_{18}$ ) как в виде фракций, так и в виде индивидуальных компонентов. При

взаимодействии их с малеиновым ангидридом протекает реакция этерификации с образованием моно- или диэфиров.

Установлено [6, 7], что основными управляющими факторами процесса этерификации являются состав высшего алифатического спирта, его расход по отношению к малеиновому ангидриду, а также температура и продолжительность процесса. Проведенные исследования в данном направлении показали целесообразность управления этим процессом для получения на стадии этерификации не диэфиров, а моноэфиров малеинового ангидрида с высшими алифатическими спиртами.

В отличие от диэфиров полученные моноэфиры при дальнейшем взаимодействии со смоляными кислотами на стадии химической модификации канифоли способствуют снижению дисперсности клеевых частиц и, следовательно, приближению режима проклейки бумажной массы к режиму гетероадагуляции. Нами были определены оптимальные режимные параметры получения моноэфиров и последующего их присоединения к канифоли [5, 7].

Завершающей стадией получения клеевой композиции для гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде является нейтрализация смоляных кислот. Для этого используется водный раствор едкого натра, концентрация и расход которого влияют на физико-химические свойства конечного продукта. Установлено, что при полной нейтрализации смоляных кислот получают гидрофобизирующее вещество с минимальной дисперсностью клеевых частиц, размер которых находится в диапазоне 0,4-0,6 мкм. Дзета-потенциал таких частиц снижается по сравнению с частицами клеев марки ТМ и ЖМ от -50 до -38 мВ. Поэтому такое гидрофобизирующее вещество позволяет осуществлять процесс проклейки бумажной массы в кислой среде в режиме гетероадагуляции.

Если процесс нейтрализации аддукта канифоли провести на 40-50%, то после стабилизации полученного продукта катионсодержащим веществом (например, казеинатом аммония) появляется возможность получить клеевую композицию, которую используют для проклейки бумажной массы в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции. Средний диаметр клеевых частиц составляет 0,2-0,5 мкм. Значение дзета-потенциала частиц дисперсной фазы составляет -10 мВ. Введение в клеевую композицию казеината аммония позволяет существенно влиять на физико-химические свойства клеевой композиции,

изменяя содержание свободных смоляных кислот и стабильность получаемой дисперсии.

Сущность получения клеевых композиций, применяемых для проклейки бумаги и картона в кислой среде, заключается в модификации канифоли моноэфирами малеинового ангидрида с высшими алифатическими спиртами с последующей полной нейтрализацией смоляных кислот [8]. При получении клеевых композиций, используемых для проклейки бумажной массы в нейтральной среде, процесс нейтрализации смоляных кислот проводят на 40-50%, после чего в структуру аддукта вводят казеинат аммония [9].

На этих принципах основана технология получения клея-пасты марки ТМВС-2, используемой для проклейки бумаги и картона в кислой среде [10, 11], и клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н, применяемой для гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде [12, 13].

Промышленное производство новых отечественных гидрофобизирующих веществ марки ТМВС-2 и ТМВС-2Н организовано на ОА "Лесохимик" (г.Борисов) по ТУ РБ 00280198-010-94 и ТУ РБ 00280198-029-97 соответственно. По внешнему виду эти виды клеев не отличаются от традиционных марки ТМ и ЖМ и представляют собой клей-пасту, содержащую сухие вещества в количестве  $70 \pm 3\%$  (ТМВС-2) и  $50 \pm 5\%$  (ТМВС-2Н). Массовая доля свободных смоляных кислот составляет 5-16% для клея ТМВС-2 и 45-55% для клея ТМВС-2Н.

Следует отметить, что в отличие от клея "SACOCELL" клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н является морозоустойчивой и содержит на 20% больше активных веществ. Кроме этого, дисперсность клеевых частиц ТМВС-2Н в два раза меньше по сравнению с размерами частиц импортного клея и значение дзета-потенциала уменьшено от  $-175,5$  до  $-23,8$  мВ.

Производственные испытания разработанных гидрофобизирующих веществ марки ТМВС-2 и ТМВС-2Н, проведенные на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и Украины, показали практическую целесообразность их использования для гидрофобизации бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. С применением новых клеевых композиций произведено около 3500 т бумажной и картонной продукции, в том числе 25 видов бумаги и 11 видов картона. Установлено, что замена традиционного клея марки ТМ на клеевую композицию ТМВС-2 позволила уменьшить удельные рас-

ходные нормы как по коагулянту в 1,5-1,7 раза, так и по самому гидрофобизирующему веществу на 25-35%. Применение клеевой композиции ТМВС-2Н позволило снизить расход коагулянта в 1,8-2,8 раза.

Таким образом, разработана технология получения и применения высокоэффективных отечественных гидрофобизирующих веществ марки ТМВС-2 и ТМВС-2Н для проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Проведенные промышленные испытания на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь (г.Борисов, г.Шклов, г.Добруш, г.Слоним) и Украины (г.Обухов) подтвердили результаты научно-исследовательской работы в данном направлении. По результатам данной работы получено 4 патента Республики Беларусь и 2 патента Российской Федерации, а также опубликовано 28 статей, сделано 3 доклада на республиканских, 5 - на всесоюзных, 8 - на международных конференциях и 2 доклада на международных симпозиумах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. – М.: Лесн. пром-ть, 1987. - 288 с.
2. Синтетические материалы для проклейки бумаги / В.В. Афанасьева, Е.Г. Полуйко, В.В. Лапин, В.А. Волков. –М.: Лесн. пром-ть, 1983. - 40 с.
3. Крылатов Ю.А., Страх А.К. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей / Обзор. информ. Современные проблемы химии и химической промышленности. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. - №19. - 53 с.
4. Niemstra P., Ruegger V.P. Wahl der richtigen Leimung-Smethode. – Wochenblatt fur Pap., 1996. –V. 103. - №7. – S. 263-268.
5. Влияние расходных режимных параметров технологического процесса модификации таловой канифоли на гидрофобизирующую способность ТМВС при проклейке бумаги и картона / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная, А.А. Комаров, В.Л. Колесников, Е.С. Нестерова. – Рук. деп. в БелИНТИ и П. – Мн., 1994. – Д 199421. – 68 с.
6. Черная Н.В., Ламоткин А.И., Комаров А.А., Колесников В.Л. Влияние условий синтеза ТМВС на гидрофобность и прочность бумаги // Сб. тр. БГТУ: Химия и технология органических веществ. – Мн., 1994. – Вып. 2. – С. 92-97.

7. Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. Концепция создания рациональной технологии получения и применения новых клеевых составов для гидрофобизации бумаги и картона // Тез. докл. междунар. конф. "Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды". – Мн., 1995. – С. 87-88.
8. Патент №1577 РБ. Способ получения укрепленного клея /Авторы: Ламоткин А.И., Комаров А.А., Черная Н.В.
9. Патент №2820 РБ. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона /Авторы: Ламоткин А.И., Комаров А.А., Черная Н.В. и др.
10. Патент №1576 РБ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. и др.
11. Патент №2099459 РФ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. и др.
12. Патент №2816 РБ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А., Колесников В.Л.
13. Патент №2124602 РФ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Колесников В.Л., Черная Н.В., Комаров А.А.

УДК 676.014

А. А. Губарев, ассистент

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Possibility of paper sizing with glues in neutral medium.

Одним из основных направлений развития бумажного производства стал переход от традиционного кислого способа проклейки бумаги и картона (рН 4,5-5,5) в нейтральную и щелочную область (рН 6,5 и выше). Повышающийся интерес к технологии производства бумаги в нейтральной среде обусловлен рядом экономических, технических и экологических факторов.

Суть проклейки бумаги в нейтральной среде сводится к достижению заданных показателей качества бумаги при проведении отлива бумажного полотна в диапазоне значений рН 6,5-7,5. Основным фактором успешного проведения процесса проклейки бумаги в нейтральной среде является вид проклеивающего компонента и коагулянта. При прочих равных условиях величина рН при проведении процесса проклейки определяет характер взаимодействия между компонентами бумажной массы.