

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БУМАГИ И КАРТОНА НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ОСНОВЕ АМИДОВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

В.Л. Флейшер, Н.В. Черная

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Повышение прочности бумаги и картона достигается за счет использования новых видов функциональных веществ, содержащих в своей структуре амиды смоляных кислот канифоли, обеспечивающие гидрофобизирующему веществу дополнительное действие в виде максимального сохранения первоначальной прочности, а упрочняющему – гидрофобизирующее.

TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR INCREASING THE STRENGTH OF PAPER AND CARDBOARD BY NEW FUNCTIONAL SUBSTANCES BASED ON ROSIN RESIN AMIDES

V.L. Fleisher, N.V. Chornaya

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Increasing the strength of paper and cardboard is achieved through the use of new types of functional substances containing rosin resin acid amides in their structure, which provide the hydrophobizing agent with an additional effect in the form of maximum preservation of the original strength, and the strengthening agent – hydrophobizing.

Технология производства высококачественных видов бумаги и картона неразрывно связана с применением функциональных веществ, позволяющих обеспечить им высокие показатели гидрофобности и прочности. Традиционно для повышения гидрофобности используют проклеивающие вещества на основе модифицированных смоляных кислот канифоли. К основным их недостаткам можно отнести неравномерность распределения проклеивающих комплексов в структуре бумажного и картонного полотна, что приводит к снижению плотности упаковки волокон в их структуре, повышению расстояния между ними и, как следствие, снижению первоначальной прочности. Для компенсации потери прочности применяют, как правило, водорастворимые природные и синтетические полимерные соединения, такие как крахмал, полиамидные смолы, а также продукты их модифицирования. В зависимости от структуры и вида функциональных групп они способны образовывать водородные или химические связи с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон.

Перспективными соединениями в технологии бумаги и картона являются амиды смоляных кислот канифоли. В зависимости от структуры и физико-химических свойств, обусловленными применяемыми способами и параметрами модифицирования, амиды смоляных кислот могут обладать как упрочняющими, так и гидрофобизирующими свойствами. Установлено, что введение их в структуру гидрофобизирующих веществ обеспечивает снижение размера проклеивающих комплексов и, как следствие, сохранение первоначальной прочности бумаги и картона [1]. В то же время амиды смоляных кислот канифоли могут быть введены в полимерную структуру упрочняющего вещества на основе дикарбоновых кислот и полиэтиленполиамидов, обеспечивая тем самым ему дополнительные гидрофобизирующие свойства [2].

Такими образом, амиды смоляных кислот канифоли в зависимости от структуры и физико-химических свойств являются перспективными соединениями для создания новых видов функциональных веществ, применение которых в технологии бумаги и картона обеспечивает повышение их гидрофобности и прочности.

На кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета разработано два новых функциональных вещества на основе амидов смоляных кислот канифоли: первое – *гидрофобизирующее* в виде клеевой канифольной композиции, второе – *упрочняющее* в виде полиамидной смолы.

Теоретические основы получения *гидрофобизирующего* вещества базируются на проведении шести стадий модифицирования смоляных кислот канифоли, включающих аминолиз, этерификацию, термическую изомеризацию, малеинизацию, нейтрализацию и стабилизацию. Технологические принципы основаны на разработанных температурных и расходных параметрах каждой стадии:

стадия 1 – аминолиз и этерификация смоляных кислот канифоли моноэтаноломином в течении 3 ч при температуре 165–175 °С и мольном соотношении канифоль: моноэтаноламин, равном 1:1,25, обеспечивающие образование преимущественно оксиэтиламидов с кислотным числом продукта 90–110 мг КОН/г (продукта А);

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли малеиновым ангидридом путем термической изомеризации вторичных смоляных кислот (абиетиновой, палюстровой, неоабиетиновой) в первичную (левопимаровую) при температуре 190–195 °С в течение 1–2 ч с последующим взаимо-

действие с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера до кислотного числа продукта, содержащего малеопимаровую кислоту, равного 190–200 мг КОН/г (продукт *B*);

стадия 3 – смешивание продуктов *A* и *B*, синтезированных на первой и второй стадиях соответственно, с получением продукта *B* при температуре 130–140 °С. Данная температура обеспечивает, с одной стороны, смешивание до однородного состояния за счет низкой вязкости продуктов, а с другой – препятствует протеканию нежелательных побочных реакций малеопимаровой кислоты с аминоэтиловыми эфирами смоляных кислот с образованием имидов, значительно снижающих эмульсионную устойчивость частиц дисперсной фазы (далее – ЧДФ);

стадия 4 – частичная нейтрализация свободных смоляных кислот и малеопимаровой кислоты, содержащихся в продукте *B*; процесс осуществляют методом обратной нейтрализации, предусматривающий введение продукта *B* в раствор гидроксида натрия, что препятствует парообразованию воды и быстрому охлаждению канифольного продукта с его последующим затвердеванием; количество раствора гидроксида натрия должно соответствовать содержанию свободных смоляных кислот в частично нейтрализованном продукте не ниже 40–45 %;

стадия 5 – приготовление стабилизатора на основе казеина путем его обработки водой для изменения структуры и последующим взаимодействием с гидроксидом аммония при температуре 30–40 °С с целью нейтрализации концевых карбоксильных групп в полипептидной цепи;

стадия 6 – стабилизация гидрофобизирующего вещества казеинатом аммония; стадия стабилизации необходима для предотвращения нежелательного процесса коалесценции при разбавлении продукта водой перед подачей в основной технологический поток производства бумаги (элементарных слоев картона) и формирования необходимых структур ЧДФ канифольной эмульсии.

Разработанные теоретические основы и технологические принципы модифицирования смоляных кислот канифоли позволили получить гидрофобизирующее вещество на основе амидов, которое выгодно отличается по своим физико-химическим свойствам и способом применения от традиционно используемого укрепленного клея-пасты ТМ на основе моноэтилцеллозольмалеопимарата натрия. Принципиальными отличиями являются:

– повышение содержания свободных от 5–16 до 40–45 %, что приводит к сокращению необходимого количества электролита для образования

проклеивающих комплексов в 2,5–3,5 раза и способствует переводу процесса проклейки из нежелательной кислой среды в более предпочтительную нейтральную;

– снижение диаметра ЧДФ эмульсии от 190–200 до 130–135 нм, а также размера проклеивающих комплексов от 4200–5000 до 1100–1480 нм, что обеспечивает более плотную упаковку волокон в структуре бумаги и картона и способствует сохранению их первоначальной прочности;

– уменьшение температуры на стадии сушки бумаги и картона на 5 °С от 115–125 до 110–120 °С за счет наличия в структуре ЧДФ оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот с температурами плавления 56,1–57,2 и 58,8–60,0 °С соответственно.

Положительные эффекты применения разработанного гидрофобизирующего вещества на основе амидов смоляных кислот по сравнению с традиционно используемым укрепленным клеем-пастой ТМ при получении образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из суспензий целлюлозы сульфатной небеленой хвойной и макулатуры марки МС-5Б со степенью помола 25–70 °ШР, с впитываемостью при одностороннем смачивании (далее – ВПИТ) не более 21 г/м² заключаются в следующем:

– снижено содержание ЧДФ канифольной эмульсии от 0,5–0,6 до 0,2–0,4 и от 0,8–0,9 до 0,4–0,6 % от абсолютно сухого волокна (далее – а.с.в.);

– повышена энергия внутренних связей по Скотту от 300–630 до 370–867 Дж/м², при этом использование укрепленного клея-пасты ТМ приводит к снижению данного показателя до 270–620 Дж/м².

Преимуществом разработанного *гидрофобизирующего* вещества является минимальное снижение первоначальной прочности, которое для первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов составляет от 1,8 до 12,3 %, что в 3 раза меньше по сравнению с клеем ТМ. Достигнутый эффект обусловлен введенными в структуру гидрофобизирующего вещества амидами смоляных кислот канифоли.

Разработанное *упрочняющее* вещество представляет собой принципиально новый вид водорастворимой полиамидной смолы, получение которой основано на аминолизе смоляных кислот канифоли диэтилентриамином при температуре 190 °С с образованием аминоэтиламида (стадия 1) и поликонденсации его с адипиновой кислотой и диэтилентриамином при температуре 165–175 °С.

Особенностью разработанного способа являются температурные и расходные параметры на первой стадии, обеспечивающие синтез первичного монозамещенного соединения (выход 87 %), что позволяет ввести его в структуру полиамида на второй стадии. Реакция аминолита включает образование аммонийной соли с последующей ее дегидратацией. Поэтому температура на второй стадии обусловлена протеканием экзотермической реакции дегидратации аммонийной соли адипиновой кислоты с диэтилен-триамином, образованной взаимодействием карбоксильной группы адипиновой кислоты с первичной аминогруппой диэтилентриамина. Температура, при которой экзотермический эффект максимальный, равная 177 °С, определена с использованием модельного образца, представляющего собой соль адипиновой кислоты и диэтилентриамина (рис. 1). Превышение указанной температуры на второй стадии приводит к неконтролируемым процессам аминолита и дегидратации с образованием нерастворимого в воде продукта за счет сшитых полиамидных цепей.

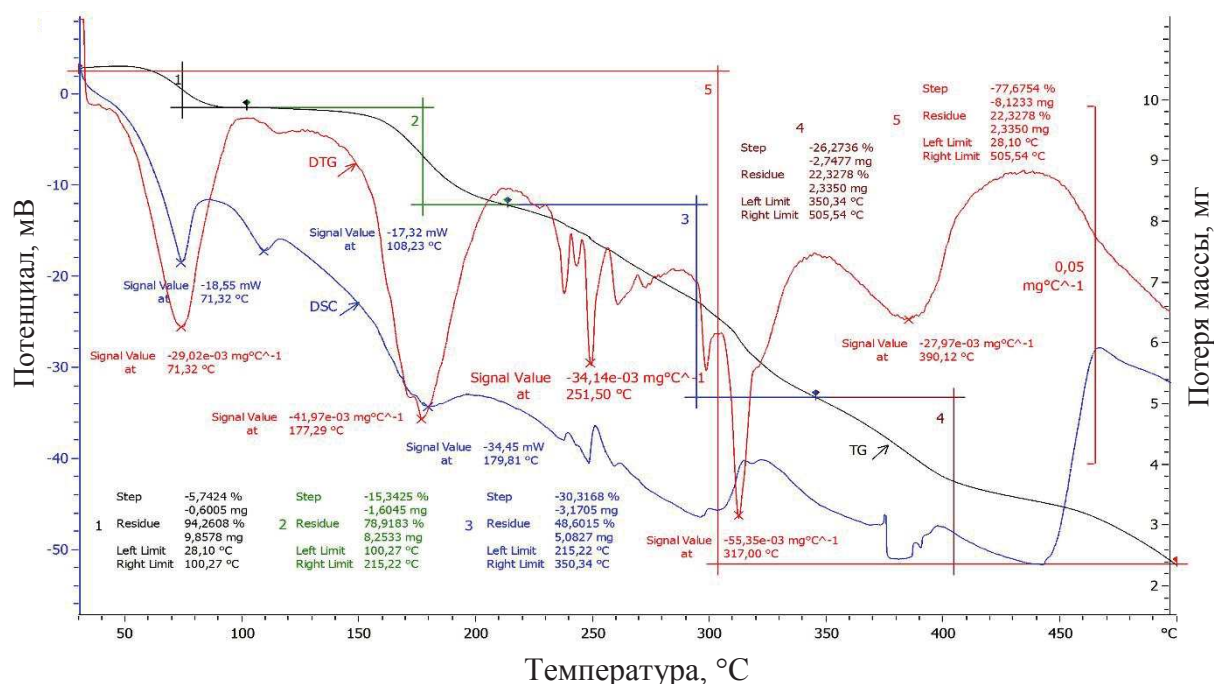


Рис. 1. Термограмма соли адипиновой кислоты и диэтилентриамина

Принципиальным отличием нового вида полиамидной смолы с бифункциональными (упрочняющими и гидрофобизирующими) свойствами от существующих функциональных веществ являются:

– универсальный характер действия на бумагу и картон, изготовленные как из первичных, так и вторичных волокнистых полуфабрикатов;

– возможность управления упрочняющим и гидрофобизирующим действием за счет изменения содержания смоляных кислот канифоли в ее структуре: от 5 до 15 % – преобладает упрочняющее действие, от 15 до 25 % – гидрофобизирующее.

Установлено, что взаимодействие макромолекул полиамидной смолы с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон осуществляется за счет образования водородных связей. Поэтому с увеличением степени помола волокнистых суспензий от 25 до 70 °ШР эффективность упрочняющего действия полиамидной смолы возрастает при ее одинаковом содержании в бумажных массах. Максимальное бифункциональное (упрочняющее и гидрофобизирующее) действие полиамидной смолы на образцы бумаги (элементарные слои картона), изготовленных из целлюлозных суспензий, проявлялось при ее содержании в бумажных массах 0,10 % от а. с. в., что подтверждалось повышением их прочности на 17,3–26,0 % и гидрофобности на 14,4–26,0 %. Использование макулатуры в качестве исходного волокнистого полуфабриката для изготовления образцов бумаги (элементарных слоев картона) позволяло повысить их прочность на 14,3–20,4 % и гидрофобность на 17,7–20,8 %. Поэтому введение амидов смоляных кислот канифоли в структуру полиамида на основе адипиновой кислоты и диэтилентримина обеспечивает ему дополнительно гидрофобизирующее действие на бумагу и картон.

Таким образом, теоретические и технологические принципы введения амидов смоляных кислот канифоли в структуру новых видов функциональных веществ позволили обеспечить им дополнительное действие (упрочняющее и гидрофобизирующее) на образцы бумаги (элементарные слои картона) и повысить их физико-механические свойства.

Список литературы

1. Флейшер В.Л., Черная Н.В., Шашок Ж.С. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2022. Т. 58. № 2. С. 237–250.

2. Флейшер В.Л. Влияние амидов смоляных кислот канифоли на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2022. Т. 58. № 4. С. 407–417.