

## УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ

**Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск,  
Республика Беларусь*

*Представлены результаты оценки упрочняющего и гидрофобизирующего действия модифицированной полиамидной смолы, полученной в промышленных условиях, на бумажные массы.*

## IMPROVEMENT OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PAPER AND CARDBOARD USING A MODIFIED POLYAMIDE RESIN

**Ya.V. Borkina, V.L. Fleisher**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

*The evaluation results of the strengthening and hydrophobizing effect of modified polyamide resin exerted on paper masses are presented. This resin was obtained in industrial conditions.*

Отличительной особенностью бумаги и картона из макулатурного сырья являются невысокие физико-механические свойства [1]. Для повышения качества макулатурных видов бумаги и картона широко применяются химические вспомогательные вещества (ХВВ) [2], в первую очередь, позволяющие улучшить физико-механические свойства (крахмал в т.ч. модифицированный; полиакриламид и поливиниловый спирт; амфотерные полимерные смолы; стирол-акрилатная дисперсия; мочевино- и меламиноформальдегидные смолы; полиамидаминоэпихлоргидриновые смолы). Однако использование ХВВ с различным функциональным действием неразрывно связано с проблемой их сочетаемости. Перспективным решением указанной проблемы, на наш взгляд, является применение при производстве макулатурных видов бумаги и картона ХВВ с упрочняющим и гидрофобизирующим действием, в частности, модифицированной полиамидной смолы [3].

Модифицированная полиамидная смола представляет собой 12,5 % водный раствор частично нейтрализованного продукта модифицирования полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина малеинизированной канифолью. Опытно-промышленная партия модифицированной полиамидной смолы произведена на оборудовании ООО «ПромХимТехнологии».

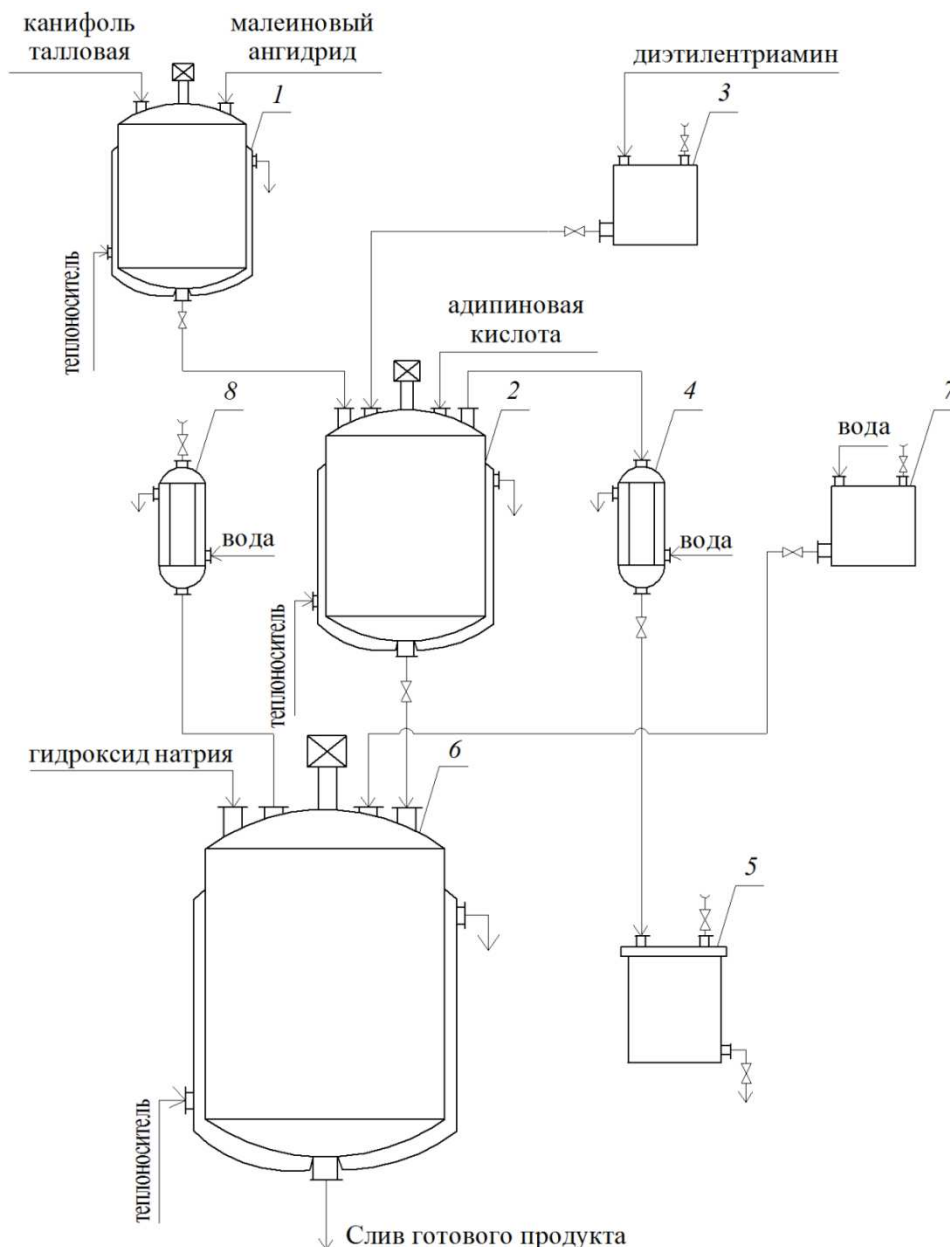


Рис. 1. Технологическая схема производства модифицированной полиамидной смолы: 1, 2 – реактор; 3, 7 – мерник; 4, 8 – теплообменник; 5 – сборник конденсата; 6 – реактор-нейтрализатор

Получение малеинизированной канифоли осуществляли в реакторе 1 (рис. 1), в который загружали 142,2 кг предварительно измельченной талловой канифоли и нагревали до полного расплавления. После этого включали перемешивающее устройство и при температуре канифоли 140...150 °С порциями добавляли 4,5 кг малеинового ангидрида. После введения всего

количества модифицирующего агента температуру реакционной массы повышали до 180...190°C. Процесс проводили при непрерывном перемешивании в течение 3 ч.

Одновременно с процессом модифицирования канифоли осуществляли получение полиаминоамидов. Для этого в реактор 2 из мерника 3 вливали 102,8 л (97,7 кг) диэтилентриамин, включали перемешивающее устройство и порциями загружали 139,4 кг адипиновой кислоты. После чего реакционную массу нагревали до температуры 150...160 °С и проводили поликонденсацию мономеров в течение 2...3 ч до достижения кислотного числа полиаминоамидов не менее 76,7 мг КОН/г. Пары воды, образовавшейся в процессе, из реактора 2 поступали в теплообменник 4 и конденсировались. Конденсат собирался в сборнике 5.

Не прекращая перемешивания и не понижая температуры полиаминоамидов, по утепленному трубопроводу из реактора 1 в реактор 2 сливали малеинизированную канифоль. Взаимодействие полимера с малеинизированной канифолью осуществляли при температуре 150...160 °С до кислотного числа реакционной массы не менее 79,8 мг КОН/г. Выделяющиеся пары воды выводились из реактора 2, конденсат после теплообменника 4 собирался в сборнике 5.

Параллельно стадии модифицирования полимера в реакторе-нейтрализаторе 6 готовили 5 %-ный раствор гидроксида натрия. Для этого реактор 6 наполняли водой в количестве 70,8 л из мерника 7, включали мешалку и порциями вводили 3,6 кг гидроксида натрия.

Реакционную массу из реактора 2 постепенно при непрерывном перемешивании вводили в реактор-нейтрализатор 6, в котором находился предварительно приготовленный 5 %-ный раствор щелочи. Процесс нейтрализации продукта модифицирования полиаминоамидов малеинизированной канифолью осуществляли при температуре 90...98 °С и непрерывном перемешивании в течение 1,5 ч. Испаряющаяся при этом вода после конденсации в теплообменнике 8 возвращалась в систему (реактор 6). Окончание процесса нейтрализации контролировали путем растворения образца продукта в воде. Процесс нейтрализации считали законченным, если образец смолы растворялся в воде без осадка.

По окончании стадии нейтрализации реакционную смесь охлаждали до температуры 75...80 °С и проводили разведение продукта водой при непрерывном перемешивании в течение 0,5 ч. Для этого в реактор 6 из мерника 7 при непрерывном перемешивании порциями вливали 2377,6 кг пред-

варительно нагретой до 60...70 °С воды. Полученный продукт – раствор полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью, – самотеком сливали в сборник готового продукта.

Была получена опытно-промышленная партия модифицированной полиамидной смолы со следующими физико-химическими показателями: внешний вид – прозрачный раствор желтого цвета; массовая доля сухих веществ – 12,5 %; водородный показатель при 20 °С – 8,8; условная вязкость при 20°С – 11,6 с; кислотное число расплава – 23,0 мг КОН/г. Указанные показатели полностью соответствовали требованиям нормативно-технической документации.

Функциональное действие модифицированной полиамидной смолы оценивали, сравнивая прочностные и гидрофобные свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из макулатуры марки МС-5Б с ее использованием, с таковыми образцов бумаги, изготовленных с использованием импортных ХВВ, наиболее часто применяющихся на целлюлозно-бумажных предприятиях Республики Беларусь, – канифольной дисперсии Fenno-size RS KN 12A (гидрофобизирующее вещество) и катионного крахмала Hi-Cat 5283A (упрочняющее). Подготовку волокнистой суспензии осуществляли путем роспуска макулатуры в дезинтеграторе марки БМ-3 с последующим размолотом дезинтегрированной массы в лабораторном ролле (ISO 5264-1) до степени помола волокон 40°ШР. Степень помола определяли на аппарате СР-2Т по ГОСТ 14363.4-89. ХВВ (рабочая концентрация растворов – 1,0 %) вводили в волокнистые суспензии в количестве 0,14...1,0 % от абсолютно сухого вещества (а. с. в.). После введения модифицированной полиамидной смолы и импортной канифольной дисперсии в бумажные массы добавляли полиоксихлорид алюминия (1,76 г/л в ед. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до достижения значений рН среды, равных 6,5...7,2. Измерение рН бумажных масс осуществляли с использованием рН-метра HANNA PH 212 (Hanna Instruments, Германия) с комбинированным стеклянным электродом. Образцы бумаги (элементарные слои картона) массоемкостью 80 г/м<sup>2</sup> изготавливали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия). Дополнительную термообработку полученных образцов бумаги при температуре 125 °С осуществляли с помощью скоростной сушки LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада). Перед определением гидрофобных и физико-механических свойств полученных образцов бумаги их подвергали кондиционированию до равновесной влажности по ГОСТ 13523-78. Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (метод Кобба), которую определяли согласно

ГОСТ 12605-97 (ИСО 535-91), продолжительность испытания составляла 30 с. Физико-механические свойства образцов бумаги характеризовали разрушающим усилием в сухом состоянии и разрывной длиной, которые определяли согласно ГОСТ 13525.1–79.

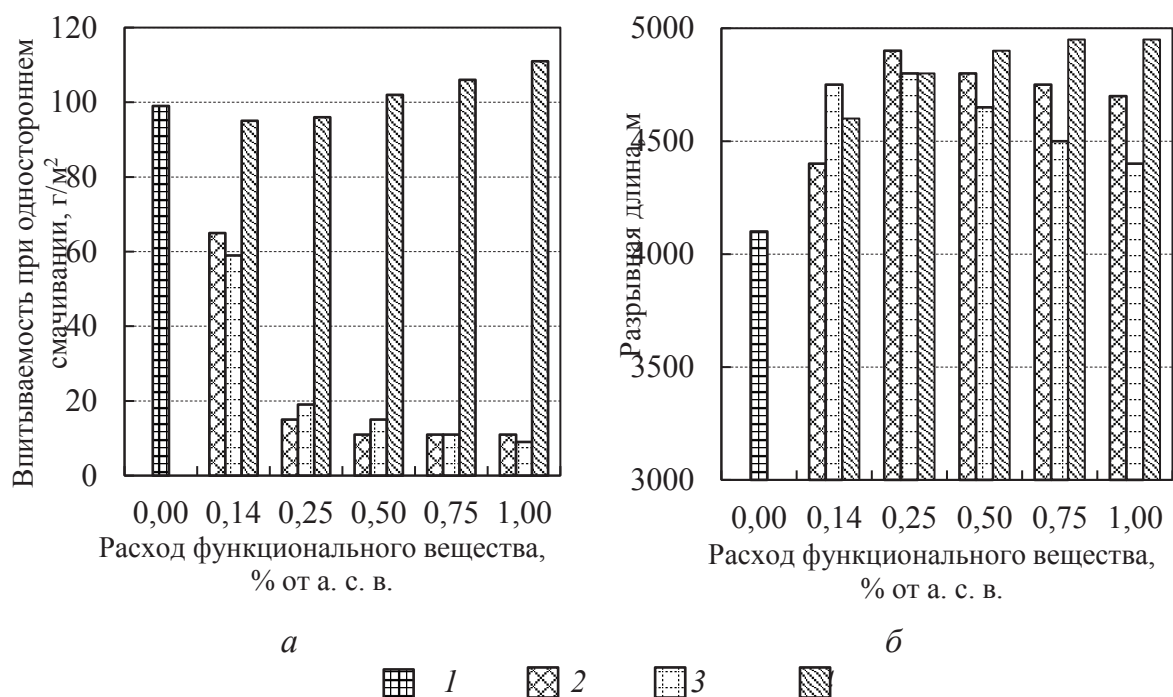


Рис. 2. Впитываемость при одностороннем смачивании (а), разрушающее усилие в сухом состоянии (б) и разрывная длина (в) образцов бумаги, изготовленных из макулатуры без использования ХВВ (1) и с использованием: 2 – модифицированной полиамидной смолы; 3 – проклеивающего вещества Fennosize RS KN 12A; 4 – упрочняющего вещества Ni-Cat 5283A

Установлено, что введение модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,14 % от а. с. в. в макулатурную суспензию позволило снизить впитываемость образцов бумаги (рис. 2,а) от 99 до 65 г/м<sup>2</sup> (на 34,3 %) и увеличить их разрывную длину (рис. 2,б) от 4100 до 4400 м (на 7,3 %) по сравнению с образцами бумаги, изготовленными без использования ХВВ. Увеличение количества модифицированной полиамидной смолы в бумажных массах до 0,25 % от а. с. в. привело к резкому снижению впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги до 15 г/м<sup>2</sup> (на 76,92%) и увеличению разрывной длины до 4900 м (на 11,3 %), что на 84,8; 44,2 и 19,5% выше гидрофобности и прочности образцов бумаги, изготовленных без использования ХВВ соответственно. Гидрофобные и прочностные свойства

образцов бумаги при увеличении количества модифицированной полиамидной смолы в бумажных массах до 1 % от а.с.в. незначительно снизились: впитываемость при одностороннем смачивании – до 11 г/м<sup>2</sup> (на 26,7 %), разрывная длина – до 4700 м (на 4,1 %). Независимо от снижения прочности образцов бумаги при увеличении количества смолы в бумажных массах их разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина выше таковых образцов бумаги, изготовленных без использования ХВВ, на 27,9 и 14,6 % соответственно.

Использование импортной канифольной дисперсии в количестве 0,14...1,0 % от а. с. в. при изготовлении образцов бумаги из макулатуры привело к снижению их впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 2,а) от 99 до 59–11 г/м<sup>2</sup> (на 40,4...88,9 %).

При увеличении количества катионного крахмала в бумажных массах от 0,14 до 1,0 % от а. с. в. впитываемость при одностороннем смачивании (рис. 2,а), разрывная длина (рис. 2,б) образцов бумаги увеличились от 95 до 111 г/м<sup>2</sup> (на 16,8 %), от 4600 до 4950 м (на 7,6 %) соответственно, т.е. использование катионного крахмала при изготовлении образцов бумаги позволило повысить прочность бумаги на 12,2...27,9 %.

Таким образом, гидрофобность и прочность образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,25 % от а. с. в. модифицированной полиамидной смолы, соответствуют гидрофобности образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,50 % от а. с. в. импортной канифольной дисперсии, и прочности образцов бумаги, изготовленных с использованием 0,50 % от а.с.в. катионного крахмала, что обуславливает целесообразность использования модифицированной полиамидной смолы при изготовлении образцов бумаги (элементарных слоев картона) из макулатуры в качестве упрочняющего вещества.

### Список литературы

1. Кулешов А.В., Смолин А.С. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 109–112.
2. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.
3. Флейшер В.Л., Боркина Я.В. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 1. С. 131–137.