

terpenes-based compounds using catalytic green chemical pathways, [J.E. Sánchez-Velandia et al.] // *Catal. Rev.*, 1–126. <https://doi.org/10.1080/01614940.2024.2329553>.

3. Synthesis of 1,8-cineole and 1,4-cineole by isomerization of  $\alpha$ -terpineol catalyzed by heteropoly acid [E.J. Leão Lana et al] // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, Vol. 259, P. 99–102.

4. 1,8-Cineole (eucalyptol): A versatile phytochemical with therapeutic applications across multiple diseases [C.C. Hoch et al] // *Biomed. pharmacother.*, 2023, Vol. 167, 115467.

5. Preparation, acid modification and catalytic activity of kaolinite nanotubes in  $\alpha$ -pinene oxide isomerization [A.Yu. Sidorenko et al] // *RSC Adv.*, 2024, Vol. 14, P. 25079–25092. <https://doi.org/10.1039/D4RA03777D>.

УДК 676.2.014.2

Е. П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,  
С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.,  
И. В. Николайчик, канд. техн. наук, ст. препод.  
(БГТУ, г. Минск)

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ ВЛАПРОЧНЫХ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

Бумага и изделия из бумаги широко вошли в современный мир. По сравнению с полимерными изделиями бумажные изделия имеют ряд преимуществ: они экологически безопасны, имеют малую плотность, могут многократно перерабатываться без значительной потери потребительских свойств. Одной из особенностей бумажных изделий является то, что под действием воды изделия набухают – теряют прочность и распадаются на отдельные фрагменты (фибриллы). Эта особенность имеет безусловное преимущество при переработке использованных изделий. В тоже время это свойство является серьезным недостатком в ряде отраслей промышленности. Этикеточная бумага, бумага для ламинирования, фотобумага, бумага для упаковки пищевых продуктов, табака, чая и ряда других продуктов должна иметь постоянную или временную прочность во влажном состоянии.

В качестве характеристики устойчивости бумаги к воде используют показатель влагопрочность: отношение разрушающего усилия во влажном состоянии к разрушающему усилию в сухом состоянии, выраженное в процентах.

Для повышения прочности бумаги во влажном состоянии используются различные синтетические и модифицированные природ-

ные соединения. Основными среди них являются:

- меламинаформальдегидные смолы (МФС),
- полиамидаминэпихлоргидриновые смолы (ПАЕ смолы),
- глиоксированный полиакриламид (ГПАА),
- диальдегидкрахмал (ДАК),
- полиэтиленимин (ПЭИ).

Каждая из перечисленных добавок имеет как положительные, так и отрицательные свойства.

МФС являются одним из первых продуктов нашедших применение в технологии ЦБП. Они обеспечивают получение влагопрочности в пределах 20% и более. Однако МФС содержат до 2% свободного формальдегида, то есть относятся к опасным продуктам. Кроме того, отверждение МФС с образованием химических связей между смолой и целлюлозой протекает в кислой среде. Это свойство делает невозможным использование в качестве наполнителя бумаги кальцита – высокоэффективного и дешевого компонента бумаги.

ГПАА не содержит формальдегида и в этом плане имеет хорошие экологические показатели. Благодаря наличию амидных групп ГПАА абсорбируется на волокнах целлюлозы. В процессе сушки бумажного полотна альдегидные группы глиоксаля взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы с образованием полуацетальных связей, обеспечивающих устойчивость бумаги к воде. Однако реакция образования полуацетальных связей обратима и под действием воды они разрушаются – бумага распадается.

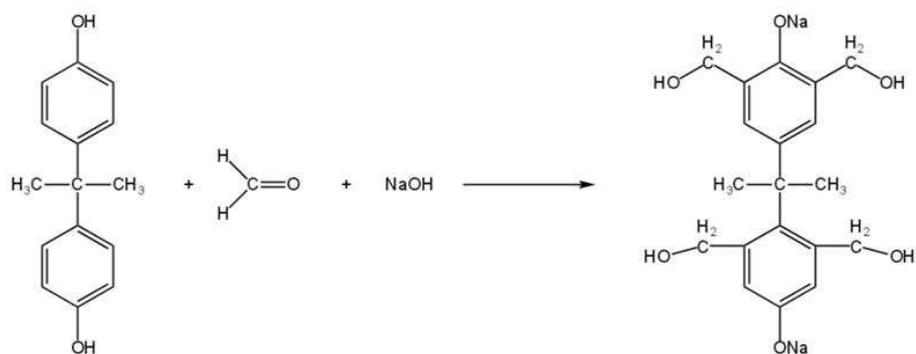
Это свойство полезно при изготовлении бумажных салфеток, полотенец и аналогичной продукции. Для производства изделий с постоянной влагопрочностью эта смола непригодна.

ДАК получают путем окисления природного крахмала иодной кислотой. В экологическом отношении ДАК не имеет замечаний. Но иодная кислота, как и все соединения иода, очень дорога. По этой причине ДАК является весьма дорогим продуктом.

ПЭИ получают путем полимеризации этиленимина – высокотоксичного продукта. Полученный ПЭИ требует тщательной очистки, что приводит к резкому удорожанию его.

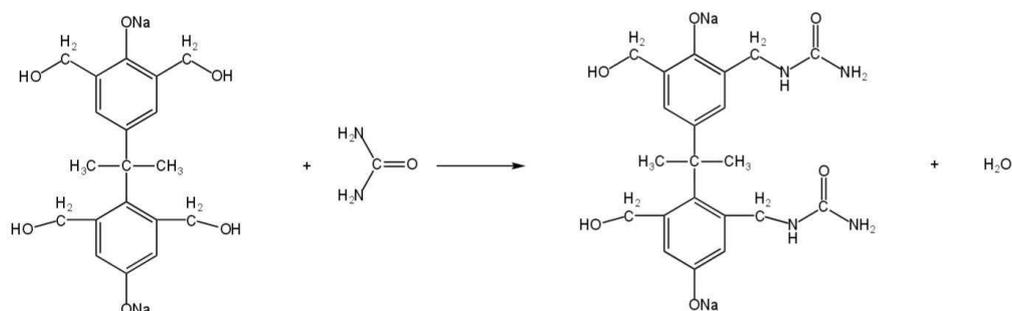
Нами были предприняты попытки получить новые продукты, способные образовывать ковалентные связи с молекулами целлюлозы и таким образом обеспечивать получение влагопрочной бумаги.

Процесс синтеза новых реагентов проводили в несколько стадий. На первой стадии проводили реакцию конденсации дифенилпропана (диана) с параформом в щелочной среде. Основная реакция, протекающая в этих условиях, приведена на рис.1.



**Рисунок 1 – Схема образования метилольных производных диана**

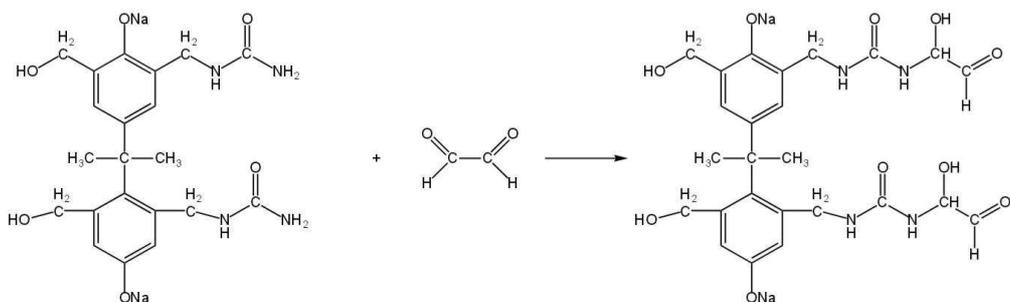
На второй стадии обрабатывали образовавшиеся метилольные производные диана карбамидом с получением азотсодержащих производных. Схема протекающих реакций приведена на рис. 2.



**Рисунок 2 – Схема взаимодействия метилольных производных диана карбамидом с получением азотсодержащих производных**

На второй стадии синтеза продукт взаимодействия приобретает положительный заряд за счет включения атомов азота. При этом одновременно расходуются метилольные группы, что снижает реакционную способность олигомеров.

Для компенсации этого явления проводили обработку продукта реакции глиоксалем. Схема протекающих реакций и вероятные структурные формулы продуктов приведены на рис. 3.



### Рисунок 3 – Вероятная структурная формула полученного продукта

Из рис. 3 видно, что полученный продукт содержит положительно заряженные амидные группы, благодаря которым олигомеры способны удерживаться на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Одновременно олигомеры содержат реакционноактивные метилольные группы, способные к образованию эфирных связей с гидроксильными группами целлюлозы. Одновременно альдегидные группы глиоксаля могут образовывать полуацетальные связи с гидроксильными группами целлюлозы.

Таким образом, можно полагать, что полученные продукты будут способны придавать влагопрочность образцам бумаги.

Большое значение при получении бумаги имеют химический состав, а также потребительские свойства синтезируемых химических реагентов (упрочняющих добавок). Для этого была приведена большая серия экспериментов.

В таблице приведены состав и свойства наиболее перспективных образцов смол.

**Таблица – Состав и свойства упрочняющих добавок**

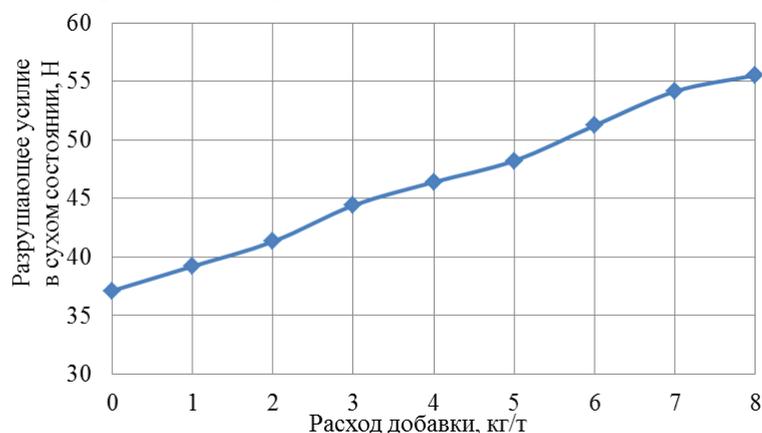
Марка смолы	Состав и свойства добавки				
	Условная вязкость, с	Содержание сухих веществ, %	Величина рН	Содержание формальдегида, %	Смешиваемость с водой
1	45	56,7	8,5	0,03	1:100
2	54	61,4	8,4	0,05	1:200
3	62	52,2	7,8	0,06	неогранич.
4	48	60,4	7,7	0,00	неогранич.

Из данных таблицы видно, что полученные образцы смол имеют высокое содержание сухих веществ, составляющее 52–62%, что заметно выше, чем у традиционных влагопрочных реагентов (20–25% у ПАЕ смол и 50–55% у МФС). Смолы имеют невысокое содержание свободного формальдегида не превышающее 0,03–0,06%, против 1,5–2,0% у МФС. Образец № 4 не содержит свободного формальдегида. Смолы имеют слабощелочную реакцию среды – рН в пределах 7,7–8,5. Важным качеством полученных смол является их высокая растворимость: смешиваемость с водой составляет от 1:100 до неограниченной. Для сравнения МФС имеют смешиваемость в пределах 1:5–1:10.

Следующим этапом исследований было изготовление лабораторных образцов бумаги из вторичного волокнистого сырья (80 г/м<sup>2</sup>), содержащих синтезируемые упрочняющие добавки (расход от 0

до 8 кг/т). Влияние синтезируемых упрочняющих добавок на качество образцов бумаги оценивали с помощью следующих показателей: разрушающее усилие в сухом состоянии (Н), разрушающее усилие во влажном состоянии (Н) и влагопрочность (%).

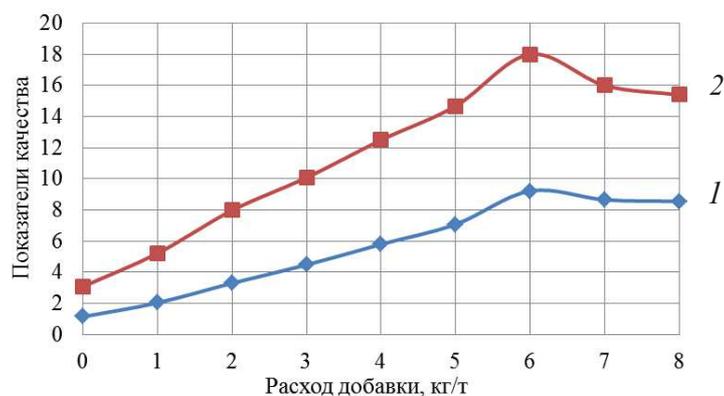
На рис. 4 показано влияние полученной упрочняющей добавки (смолы № 4) на прочность бумаги в сухом состоянии.



**Рисунок 4 – Влияние расхода упрочняющей добавки на разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги**

Из рис. 4 видно, что добавление упрочняющей добавки увеличивает прочность полученных образцов бумаги. Разрушающее усилие в сухом состоянии увеличивается от 37 Н (0 кг расход упрочняющей смолы) до 46,5 Н (при расходе упрочняющей добавки 4 кг/т) и до 55,5 Н (при расходе 8 кг/т упрочняющей добавки). Во всем исследуемом интервале не наступает насыщения по показателю «прочности в сухом состоянии».

На рис. 5 показано влияние упрочняющей добавки на разрушающее усилие во влажном состоянии и показатель влагопрочность образцов бумаги.



1 – разрушающее усилие во влажном состоянии; 2 – влагопрочность  
**Рисунок 5 – Влияние расхода упрочняющей добавки на разрушающее усилие**

### **во влажном состоянии (1) и влагопрочность (2)**

Из данных, приведенных на рисунке 5, видно, что новая смола вызывает значительное повышение прочности бумаги по показателю «прочность во влажном состоянии». В интервале расхода смолы от 1 до 5 кг сухого вещества на 1 т готовой бумаги наблюдается практически линейная зависимость роста «прочности во влажном состоянии» от расхода упрочняющей добавки. При этом разрушающее усилие увеличивается от 1,4 Н до 7,4 Н, то есть в 5,3 раза. Максимальное значение прочности во влажном состоянии равно 9,22 Н получено при расходе добавки 8 кг на 1 т бумаги.

При дальнейшем увеличении расхода упрочняющей добавки этот показатель начинает снижаться до 8,55 Н, что связано, вероятнее всего, с конкурирующей способностью молекул упрочняющей добавки за активные центры (свободные гидроксильные группы) волокон целлюлозы.

Ключевым показателем качества влагопрочных смол является показатель «влагопрочность». Полученная зависимость отображена на кривой 2 рисунка 5. При расходе влагопрочной смолы в диапазоне от 0 до 5 кг сухого вещества на 1 т бумаги этот показатель увеличивается от 3,1 до 14,2 Н, то есть в 4,6 раза. Максимальная влагопрочность равная 18,1% получена при расходе смолы 6 кг на 1 т бумаги. При дальнейшем увеличении расхода влагопрочной смолы влагопрочность несколько снижается, что связано, вероятнее всего, с конкурирующей способностью молекул упрочняющей добавки за активные центры (свободные гидроксильные группы) волокон целлюлозы. В качестве отрицательного свойства синтезированных добавок необходимо отметить ту особенность, что новые добавки имеют светло-желтую окраску, что вызывает некоторое снижение показателя «белизна» бумаги. Для упаковочных видов бумаги эта особенность не имеет значения. Для белых видов изделий желтизна нежелательна. Устранить дополнительную желтизну можно путем применения оптических отбеливателей.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: синтезируемые нами упрочняющие добавки можно использовать при получении специальных видов бумаги (например, мешочной). Синтезируемые смолы оказывают положительное влияние на физико-механические показатели образцов бумаги. Рекомендуемые расходные нормы упрочняющей добавки (смолы), согласно проведенным лабораторным испытаниям, составили 4–6 кг/т. Дальнейшее увеличение расхода упрочняющей добавки считаем нецелесообразным с экономической и технологической (оборотный брак) точек зрения.