

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 676.03:676.017:665.947.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-407-417>Поступила в редакцию 28.06.2022
Received 28.06.2022**В. Л. Флейшер***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь***ВЛИЯНИЕ АМИДОВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ
НА ПРОЧНОСТЬ МЕЖВОЛОКОННЫХ СВЯЗЕЙ В БУМАГЕ В Z-НАПРАВЛЕНИИ**

Аннотация. Амиды смоляных кислот канифоли в зависимости от структуры могут оказывать на бумажные массы как гидрофобизирующее, так и упрочняющее действие. Установлено, что разработанные продукты модифицирования канифоли (клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н и полиамидная смола ПроХим DUO), содержащие амиды смоляных кислот, при введении их в бумажные массы, изготовленные из волоконистых суспензий целлюлозы сульфатной (небеленой и беленой) хвойных и лиственных пород и макулатуры, отличающиеся степенью помола (25, 40 и 70 °ШР), способствуют повышению прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении. Действие эмульсии ТМАС-3Н сравнивали с традиционно применяемыми проклеивающими эмульсиями ТМ и АКД. Введение эмульсии ТМАС-3Н в бумажные массы (0,40 % от а. с. в.) обеспечивает максимальный прирост прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозы, равный 16,7–88,6 %, и из макулатуры – 19,4–75,4 %, что по сравнению с эмульсией ТМ больше в 1,6–6,4 и 2,3–4,5 раза соответственно. Достигнутый положительный эффект обусловлен наличием в эмульсии ТМАС-3Н частиц дисперсной фазы оксиэтиламидов и аминоксильных эфиров смоляных кислот, способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами на сопряженных поверхностях целлюлозных волокон. Проклейка бумажных масс эмульсией АКД снижает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении во всем исследуемом интервале ее содержания. Полиамидная смола ПроХим DUO, представляющая собой полиаминоамид смоляных кислот канифоли, при содержании ее в бумажных массах 0,10 % повышает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозных и макулатурных суспензий, на 50,0–92,3 и 44,4–63,5 % соответственно. Полученные результаты повышения прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении амидами смоляных кислот канифоли полностью согласуются с механизмом мостиковых связей и теорией водородных связей.

Ключевые слова: прочность межволоконных связей, энергия внутренних связей по Скотту, проклеивающие эмульсии, полиамидная смола, целлюлоза, макулатура, бумага

Для цитирования. Флейшер, В. Л. Влияние амидов смоляных кислот канифоли на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении / В. Л. Флейшер // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 407–417. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-407-417>

V. L. Fleisher*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***INFLUENCE OF ROSIN RESIN ACIDS AMIDES ON THE STRENGTH OF INTERFIBER BONDS
IN PAPER IN THE Z-DIRECTION**

Abstract. Resin acid amides of rosin, depending on the structure, can have both a hydrophobizing and hardening effect on paper pulps. It has been established that the developed products of rosin modification (adhesive rosin composition ТМАС-3N and polyamide resin ProChem DUO) containing amides of resin acids, when introduced into paper pulps made from fibrous suspensions of sulphate cellulose (unbleached and bleached) of coniferous and broad-leaved species and waste paper, different in the degree of grinding (25, 40 and 70 °ShR), contribute to the increase in the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction. The effect of the ТМАС-3N emulsion was compared with the traditionally used ТМ and АКД sizing emulsions. The introduction of the ТМАС-3N emulsion into paper pulps (0.40 % of a. d. w.) provides the maximum increase in the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction made from cellulose, equal to 16.7–88.6 %, and from waste paper –

19.4–75.4 %, which is 1.6–6.4 and 2.3–4.5 times more compared to TM emulsion, respectively. The achieved positive effect is due to the presence in the TMA3-3H emulsion of particles of the dispersed phase of hydroxyethylamides and aminoethyl ethers capable of forming hydrogen bonds with hydroxyl groups on the mating surfaces of cellulose fibers. Sizing paper stocks with AKD emulsion reduces the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction over the entire range of paper content studied. Polyamide resin ProChem DUO, which is a polyaminoamide of rosin resin acids, at its content in paper stocks of 0.10 %, increases the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction, made from cellulose and waste paper suspensions, by 50.0–92.3 and 44.4–63.5 %, respectively. The obtained results of increasing the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction by resin acid amides of rosin are in full agreement with the mechanism of bridged bonds and the theory of hydrogen bonds.

Keywords: interfiber bond strength, Scott internal bond energy, sizing emulsions, polyamide resin, cellulose, waste paper, paper

For citation. Fleisher V. L. Influence of rosin resin acids amides on the strength of interfiber bonds in paper in the z-direction. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 407–417 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-407-417>

Введение. Высококачественные виды бумаги и картона характеризуются гидрофобными и прочностными свойствами, включая такие показатели, как впитываемость при одностороннем смачивании, разрывная длина, прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении и т. д. [1–3]. Повышение гидрофобности бумаги, достигаемое введением в бумажные массы проклеивающих эмульсий модифицированной канифоли ТМ и димеров алкилкетенов (АКД), приводит, как правило, к незначительному снижению прочности (разрывной длины), так как процессы гидрофобизации и упрочнения бумаги носят конкурирующий характер. Основными факторами [1–4], оказывающими влияние на прочность бумаги, являются: вид исходного волокнистого полуфабриката (целлюлоза или макулатура); размер и форма волокон; прочность, гибкость и эластичность индивидуального волокна и его структурообразующие свойства; условия подготовки волокнистой суспензии и степень ее помола; структура и содержание функциональных химических веществ (гидрофобизирующих и упрочняющих) в бумажной массе; режим работы бумаго- или картоноделательных машин; температура сушки и термообработки бумаги; распределение напряжений в бумаге; наличие внутренних и внешних водородных связей, которые формируются на каждой стадии ее изготовления.

Прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении характеризуется энергией внутренних связей по Скотту [5], необходимой для расслаивания образца бумаги, и зависит от величины контакта между волокнами и уровня межволоконных соединений, на которые основное влияние, по-нашему мнению, оказывают, во-первых, структурообразующие свойства волокнистых суспензий и, во-вторых, структура и содержание функциональных химических веществ в бумажных массах.

Структурообразующие свойства волокнистых суспензий, зависящие от вида волокон и степени их помола, вносят основной вклад в прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении, поскольку обеспечивают необходимую площадь контакта между волокнами [6]. Данный факт объясняется наличием раскрытых гидроксильных групп на поверхности целлюлозных волокон, которые, в отличие от макулатурных, способны образовывать внутренние и внешние водородные связи [1], обеспечивающие более высокую степень межволоконного связывания.

Проблема повышения прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении проявляется при использовании макулатурных волокон [7]. Особенностью макулатурных волокон [8] являются низкие бумагообразующие свойства из-за многократной механической переработки и частичной или полной блокировки гидроксильных групп на их поверхности ранее введенными химическими веществами, значительно снижающими возможность формирования водородных связей.

Межволоконные связи в структуре бумаги имеют физико-химическую и электростатическую природу [1, 9] и проявляются между раскрытыми гидроксильными группами на поверхности волокон при их сближении. Механизм связеобразования достаточно сложен и в настоящее время существует несколько признанных теорий, среди которых можно выделить нанотеорию [10] и теорию водородных связей [1, 2]. В основе нанотеории [10] лежит свойство двойного электрического слоя изменять свои характеристики под действием катион- и анионоактивных полимеров.

Согласно теории водородных связей [1, 2], они возникают между соседними волокнами за счет взаимодействия атомов кислорода гидроксильной группы на поверхности одного волокна с атомом водорода гидроксильной группы на сопряженной поверхности другого волокна [11]. В общем виде образование водородных связей обусловлено электростатическим взаимодействием атомов водорода, имеющих положительный заряд, с электронодонорными атомами (кислород, азот и др.), обладающими отрицательным зарядом. Как известно [1], водородная связь значительно слабее ковалентной и существенно превосходит силы Ван-дер-Ваальса.

На прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении существенное влияние оказывают применяемые функциональные химические вещества [5], такие как полиамидные смолы [12], полиакриламид [13, 14] и крахмал [15, 16], которые содержат в своей структуре amino-, amido- и гидроксигруппы, способные образовывать водородные связи с активными отрицательно заряженными центрами (гидроксильными группами) на поверхности волокон.

Перспективными функциональными веществами для получения высококачественных видов бумаги являются амиды смоляных кислот канифоли. К таким веществам можно отнести новые разработанные продукты – клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н и полиамидную смолу ПроХим DUO.

Клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н содержит в своем составе оксиэтиламиды и аминоэтиловые эфиры смоляных кислот (структурные формулы приведены в [17]) и оказывает эффективное гидрофобизирующее действие на бумажные массы из первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов при максимальном сохранении (по сравнению с эмульсиями АКД и ТМ) первоначальной прочности бумаги [17]. Полиамидная смола ПроХим DUO (рис. 1) представляет собой водорастворимый полимер линейного строения (полиаминоамид смоляных кислот канифоли), обладающий бифункциональным действием на бумажные массы [18, 19], – упрочняющим и гидрофобизирующим. Применение клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н и полиамидной смолы ПроХим DUO способствует, на наш взгляд, повышению прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении за счет образования дополнительных водородных связей между их функциональными и гидроксильными группами целлюлозных волокон.

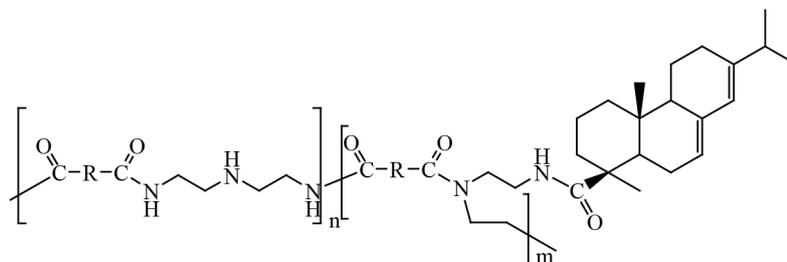


Рис. 1. Структура молекулы полиамидной смолы ПроХим DUO

Fig. 1. Molecule structure of ProChem DUO polyamide resin

Актуальность настоящей работы обусловлена отсутствием в литературе зависимостей влияния структуры и содержания проклеивающих эмульсий и упрочняющих веществ в составе бумажных масс на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении в сопоставимых условиях, включающих вид волокнистой суспензии, степень ее помола и содержание функциональных химических веществ в бумажных массах.

Цель работы – исследовать влияние структуры и содержания амидов смоляных кислот канифоли (клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н и полиамидной смолы ПроХим DUO) в бумажных массах на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении и сравнить их действие с традиционно применяемыми проклеивающими эмульсиями ТМ и АКД.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

исследовано влияние структуры и содержания эмульсии ТМАС-3Н в бумажных массах, отличающихся видом и степенью помола волокнистых суспензий, на прочность межволоконных

связей в бумаге в z-направлении и проведен сравнительный анализ ее действия с традиционно применяемыми проклеивающими эмульсиями ТМ и АКД;

установлены зависимости прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении от структуры и содержания полиамидной смолы ПроХим DUO в целлюлозных и макулатурных массах;

научно обосновано повышение прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении амидами смоляных кислот канифоли.

Материалы и методы. Для приготовления волокнистых суспензий использовали первичные и вторичные волокнистые полуфабрикаты. Первичные – целлюлоза сульфатная небеленая хвойная ГОСТ 12765–88 (далее – целлюлоза 1), беленая хвойная ГОСТ 9571–89 (целлюлоза 2), беленая из лиственных пород древесины ГОСТ 14940–96 (целлюлоза 3); вторичные – макулатура марки МС-5. Подготовку волокнистых суспензий осуществляли роспуском в дезинтеграторе БМ-3 с последующим размолотом на лабораторном ролле (ISO 5264/1) до степени помола 25, 40 и 70 °ШР. Степень помола определяли на приборе СР-2Т (ISO 5267/1) по ГОСТ 14363.4–89. Измерение рН волокнистых суспензий проводили на приборе HANNA PH 212 (Hanna Instruments, Германия).

В волокнистые суспензии вводили функциональные химические вещества (ТМАС-3Н, ТМ, АКД и ПроХим DUO) с рабочей концентрацией 2,00 %. Содержание частиц дисперсной фазы (далее – ЧДФ) эмульсий ТМАС-3Н и ТМ в бумажных массах варьировали в интервале от 0,20 до 2,00 % от абсолютно сухого волокна (далее – а. с. в.); эмульсии АКД – от 0,08 до 0,30 % от а. с. в.; раствора полиамидной смолы ПроХим DUO – от 0,05 до 0,50 % от а. с. в. Проклейку волокнистых суспензий эмульсиями модифицированной канифоли (ТМАС-3Н и ТМ) осуществляли с использованием электролита (10 %-ного раствора сульфата алюминия, ГОСТ 12966–85), введение которого снижало рН бумажных масс до 6,5–7,2 в случае применения ТМАС-3Н и 4,8–5,4 – ТМ. Образцы бумаги массоемкостью 80 г/м² получали на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) при температуре сушки 100–105 °С. Термообработку бумаги проводили на сушильной установке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада). При использовании канифольных эмульсий ТМАС-3Н и ТМ и полиамидной смолы ПроХим DUO температура составляла 120 °С, эмульсии АКД – 130 °С.

Прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении характеризовали энергией внутренних связей по Скотту и определяли в соответствии со стандартом TAPPI T 833-om. Подготовку образцов бумаги к испытанию на расслаивание осуществляли на автоматической станции TMI I-Bond Prep Station (модель 80-01-03, Testing Machines Inc., США) при следующих условиях: давление прижима (сила сжатия, прикладываемая при склеивании образца с держателем и уголком при помощи клейкой ленты) – 1214 кПа; задержка (интервал времени приложения силы при приклеивании образца) – 9,0 с; порог начала отсчета (процент от установленной силы прижима) – 90 %. Энергию внутренних связей по Скотту определяли на приборе Monitor/Internal Bond Tester (модель 80-01-01, Testing Machines Inc., США) как среднее значение энергии, необходимой для разделения образца бумаги на два отдельных слоя.

Результаты и их обсуждение. Исследование влияния структуры и содержания разработанных (ТМАС-3Н и ПроХим DUO) и традиционно применяемых (ТМ и АКД) функциональных химических веществ в бумажных массах на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении проводили в два этапа. Первый этап направлен на исследование действия проклеивающих эмульсий ТМАС-3Н, ТМ и АКД, второй – полиамидной смолы ПроХим DUO.

Результаты исследований первого этапа показали, что на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении значительное влияние оказывает вид волокнистого полуфабриката (использовали три вида целлюлозы и макулатуру), степень помола волокнистых суспензий (25, 40 и 70 °ШР), вид проклеивающих эмульсий (ТМАС-3Н, ТМ и АКД) и содержание их ЧДФ в бумажных массах (рис. 2).

При использовании целлюлозы 1 (рис. 2) получено, что выявленные зависимости энергии внутренних связей по Скотту от содержания ЧДФ эмульсий ТМАС-3Н и ТМ в бумажных массах имеют схожий характер и четко выраженные максимумы. Наибольшая энергия внутренних связей

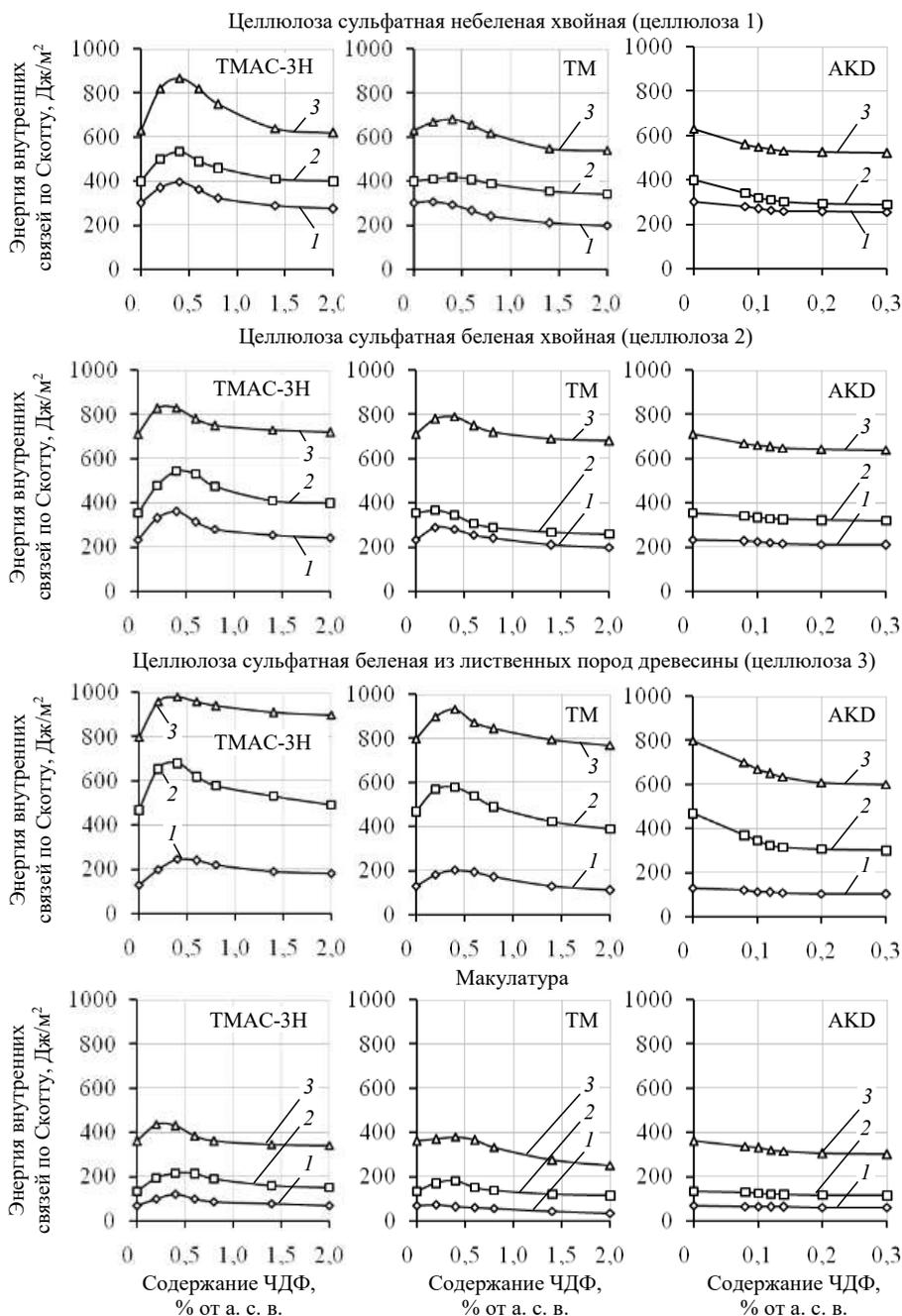


Рис. 2. Зависимость энергии внутренних связей по Скотту от содержания частиц дисперсной фазы (ЧДФ) эмульсий ТМАС-3Н, ТМ и АКД в бумажных массах, отличающихся видом волокнистого полуфабриката и степенью помола полученной из него суспензии, °ШР: 25 (кривая 1), 40 (кривая 2) и 70 (кривая 3)

Fig. 2. Dependence of the internal bond energy according to Scott on the content of particles of the dispersed phase (PDP) of ТМАС-3Н, ТМ and АКД emulsions in paper stocks different in the type of fibrous semi-finished product and the degree of grinding of the suspension obtained from it, °ShR: 25 (curve 1), 40 (curve 2) and 70 (curve 3)

по Скотту достигается при степени помола волокнистой суспензии 70 °ШР и содержании ЧДФ эмульсии ТМАС-3Н в бумажной массе 0,40 % от а. с. в. и составляет 867 Дж/м², что соответствует приросту прочности 37,6 %. При степенях помола волокнистых суспензий 25 и 40 °ШР максимальные значения энергии внутренних связей по Скотту меньше и составляют 396 Дж/м² (прирост 32,0 %) и 535 Дж/м² (прирост 33,7 %) соответственно. Повышение содержания ЧДФ эмульсии ТМАС-3Н в бумажных массах (более 0,40 % от а. с. в.) приводит к снижению прочности

межволоконных связей в бумаге в z-направлении, однако данный показатель остается выше первоначальных значений на 1,5–5,3 %. По сравнению с ТМАС-3Н применение эмульсии ТМ выявило следующие особенности. Во-первых, максимальный прирост прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении возрастает с повышением степени помола волокнистых суспензий и при 25, 40 и 70 °ШР составляет 2,6, 4,5 и 7,9 % соответственно, что в 4,7–12,3 раза ниже по сравнению с эмульсией ТМАС-3Н. Во-вторых, увеличение содержания ЧДФ эмульсии ТМ от 0,40 до 2,00 % от а. с. в. приводит к снижению прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении на 14,2–30,0 % ниже первоначальных значений. Характер полученных зависимостей носит комплексный характер и обусловлен, на наш взгляд, действием нескольких факторов:

повышение степени помола волокнистых суспензий способствует увеличению количества раскрытых гидроксильных групп на поверхности волокон, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей;

размер проклеивающих комплексов, образованных при использовании эмульсии ТМАС-3Н, значительно меньше по сравнению с эмульсией ТМ, что препятствует увеличению расстояния между волокнами [20] и способствует сохранению первоначальной прочности бумаги;

ЧДФ оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот, содержащиеся в эмульсии ТМАС-3Н, способны образовывать водородные связи с сопряженными поверхностями целлюлозных волокон, что повышает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении.

Проклейка бумажных масс эмульсией АКД (содержание ЧДФ в бумажных массах 0,08–0,20 % от а. с. в.) снижает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении на 1,4–25,1 %, что объясняется особенностью структуры димеров алкилкетенов, молекулы которых имеют два линейных разнонаправленных алкильных радикала, препятствующих сближению целлюлозных волокон. Данный эффект усиливается при повышении содержания ЧДФ эмульсии АКД в бумажных массах при одновременном улучшении гидрофобности бумаги [17].

При использовании целлюлозы 2 (рис. 2) установлено, что эмульсия ТМАС-3Н при содержании ее ЧДФ в бумажных массах 0,40 % от а. с. в. и степени помола волокнистых суспензий 25, 40 и 70 °ШР повышает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении на 55,2, 54,3 и 16,7 % соответственно от первоначального уровня, что по сравнению с ТМ больше в 2,6, 13,7 и 1,4 раза. Важно отметить, что избыточное содержание эмульсии ТМАС-3Н в бумажных массах (от 0,40 до 2,00 % от а. с. в.) снижает энергию внутренних связей по Скотту на 12,1–26,7 %, однако при этом обеспечивает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении выше первоначальной. Недостатком эмульсии ТМ является снижение данного показателя на 4,2–26,3 % в аналогичных условиях по сравнению с непроклеенными образцами бумаги. Особенностью эмульсии АКД является снижение энергии внутренних связей по Скотту на 9,3–9,8 % во всем исследуемом интервале содержания ЧДФ в бумажных массах (от 0,08 до 0,30 % от а. с. в.).

Особенностью целлюлозы 3 (рис. 2) по сравнению с целлюлозами 1 и 2 является меньшая средневзвешенная длина волокон [17], что оказывает положительное влияние на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении. Данный эффект проявляется с увеличением степени помола волокнистых суспензий и в наибольшей степени выражен при 70 °ШР. Это обусловлено повышением степени контакта поверхностей целлюлозных волокон, способствующей образованию механических и водородных связей. Подтверждением являются более высокие значения энергии внутренних связей по Скотту в образцах бумаги, изготовленных из целлюлозы 1, 2 и 3 без использования проклеивающих эмульсий, которые составляют 630, 710 и 800 Дж/м² соответственно. Максимальная прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении наблюдается при содержании ЧДФ эмульсии ТМАС-3Н в бумажных массах 0,40 % от а. с. в. и в зависимости от степени помола составляет 22,5–88,6 % от первоначальной прочности. Эмульсия ТМ обеспечивает прирост прочности от 3,9 до 20,6 %, что по сравнению с эмульсией ТМАС-3Н ниже в 4,3–5,7 раза. Синтетическая эмульсия АКД снижает первоначальную прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении во всем исследуемом диапазоне от 0,08 до 0,30 % от а. с. в., при этом наиболее заметное падение, равное 15,4–30,6 %, проявляется в интервале от 0,08 до 0,12 % от а. с. в.

При использовании макулатурных суспензий полученные зависимости энергии внутренних связей по Скотту от содержания ЧДФ проклеивающих эмульсий в бумажных массах носят аналогичный характер. Установлено, что эмульсия ТМАС-3Н (содержание 0,40 % от а. с. в.) обеспечивает повышение прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении на 19,4–75,4 %, что больше в 2,3–4,5 раза по сравнению с действием эмульсии ТМ (4,3–33,3 %). Эмульсия АКД снижает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении на 13,0–16,6 % во всем исследуемом диапазоне ее содержания в бумажных массах.

Следовательно, достоинством применения эмульсии ТМАС-3Н является сохранение первоначальной прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении и незначительное ее увеличение, которое объясняется образованием водородных связей ее ЧДФ оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот канифоли с раскрытыми гидроксильными группами (рис. 3), расположенными на сопряженных поверхностях целлюлозных волокон, обеспечивающих прочную фиксацию волокон между собой на стадии термообработки. Обнаруженный положительный эффект эмульсии ТМАС-3Н подтверждается приростом прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении по сравнению с эмульсией ТМ в 1,6–6,4 раза для целлюлозных суспензий и 2,3–4,5 раза для макулатурных.

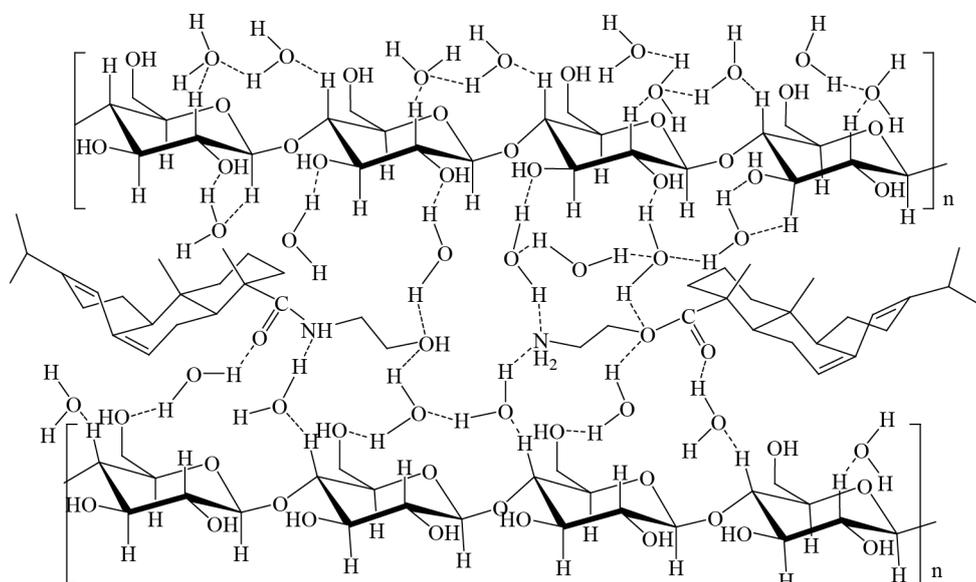


Рис. 3. Сформировавшиеся водородные связи (---) в бумажных массах между амидами смоляных кислот эмульсии ТМАС-3Н и сопряженными поверхностями целлюлозных волокон

Fig. 3. The formed hydrogen bonds (---) in paper pulps between the amides of resin acids of the TMAS-3N emulsion and matching surfaces of cellulose fibers

Снижение прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении при использовании эмульсии ТМ объясняется наличием в ее составе натриевых солей смоляных кислот и моноэтилцеллозольмалеината, которые в присутствии электролита образуют крупнодисперсные проклеивающие комплексы. Повышение их содержания в бумажных массах приводит к увеличению расстояния между волокнами и, как следствие, снижению прочности межволоконных связей в структуре бумаги.

На втором этапе работы установлено, что максимальный прирост прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозных и макулатурных суспензий, достигается при содержании полиамидной смолы ПроХим DUO в бумажных массах 0,10 % от а. с. в. и составляет, %: для целлюлозы 1 – 60,0–66,7, для целлюлозы 2 – 57,7–67,1, для целлюлозы 3 – 50,0–92,3 и для макулатуры – 44,4–63,5. Показано, что полиамидная смола оказывает сопоставимое упрочняющее действие на бумагу независимо от вида волокнистого полуфабриката, из которого она получена. Установленные зависимости (рис. 4) носят идентичный характер

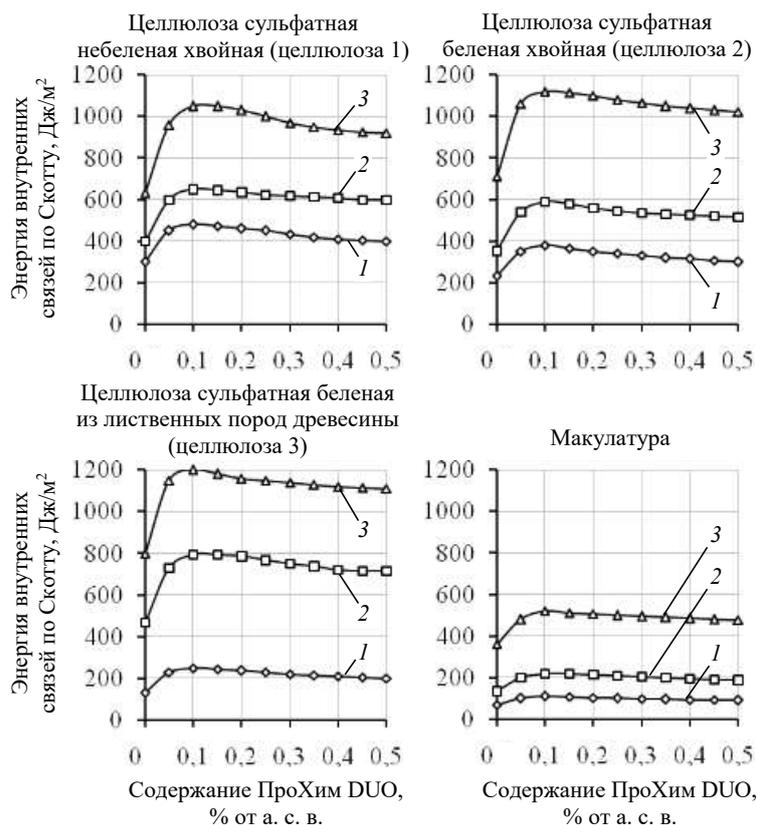


Рис. 4. Зависимость энергии внутренних связей по Скотту от содержания полиамидной смолы ПроХим DUO в бумажных массах, отличающихся видом волокнистого полуфабриката и степенью помола полученной из него суспензии, °ШР: 25 (кривая 1), 40 (кривая 2) и 70 (кривая 3)

Fig. 4. Dependence of the energy of internal bonds according to Scott on the content of ProChem DUO polyamide resin in paper pulps, differing in type of wood pulp and the degree of grinding of received suspension, °ShR: 25 (curve 1), 40 (curve 2) and 70 (curve 3)

и позволяют научно обосновать упрочняющее действие полиамидной смолы ПроХим DUO на бумажные массы, основанное на электростатическом взаимодействии положительно заряженных протонов аминогрупп полимера с отрицательно заряженными гидроксильными группами на поверхности волокон.

При введении полиамидной смолы ПроХим DUO в волокнистые суспензии ее молекулы начинают образовывать на поверхности волокон «мономолекулярный слой» полиаминоамида, формирование которого завершается при содержании ее в бумажных массах 0,10 % от а. с. в. Данный процесс сопровождается связыванием соседних волокон друг с другом за счет образования водородных связей (рис. 5), что подтверждается повышением прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из суспензий целлюлозы 1–3, на 50,0–92,3 % и макулатуры на 44,4–63,5 %. При этом, как было отмечено ранее [19], одновременно повышается прочность бумаги (разрывная длина) на 23,8 % и снижается впитываемость при одностороннем смачивании на 38,3 % за счет присутствия гидрофобных смоляных кислот в полиамидной смоле. Происходит насыщение поверхности волокон молекулами полиамидной смолы и блокировка свободных гидроксильных групп образованными водородными связями.

Повышение содержания полиамидной смолы ПроХим DUO в бумажных массах более 0,10 % от а. с. в. приводит к наслаиванию макромолекул полимера друг на друга и увеличению толщины «мономолекулярного слоя» на поверхности волокон до «полимолекулярного» за счет электростатического взаимодействия между молекулами полиаминоамида. Следствием образования «полимолекулярного слоя» является увеличение расстояния между поверхностями волокон, что приводит к незначительному снижению прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозы 1–3 и макулатуры на 8,1–26,6 и 8,5–22,2 % соответственно

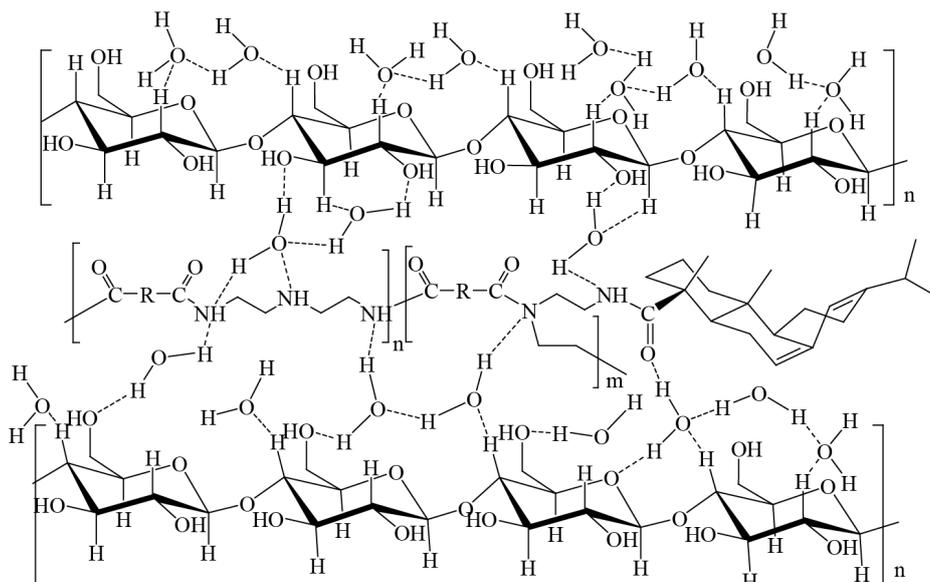


Рис. 5. Сформировавшиеся водородные связи (---) в бумажных массах между полиамидной смолой ПроХим DUO и сопряженными поверхностями целлюлозных волокон

Fig. 5. The formed hydrogen bonds (---) in paper pulps, formed between ProChem DUO polyamide resin and the matching surfaces of cellulose fibers

от максимальных значений, достигнутых при содержании полиамидной смолы в бумажных массах 0,10 % от а. с. в. Ранее нами было установлено [19], что повышение содержания полиамидной смолы ПроХим DUO от 0,10 до 0,50 % от а. с. в. снижает разрывную длину бумаги до значений исходных образцов, полученных без использования функциональных химических веществ, а впитываемость при одностороннем смачивании повышается на 11,3 %. Повышению гидрофобности способствует увеличение в структуре бумаги молекул полиамидной смолы, которые при температуре термообработки бумаги 120 °С образуют гидрофобные пленки на поверхности волокон за счет присутствия смоляных кислот канифоли.

Следовательно, упрочняющее действие полиамидной смолы ПроХим DUO на межволоконные связи в бумаге в z-направлении описывается механизмом мостиковых связей [3, 10], в соответствии с которым молекулы полиаминоамидов притягиваются частью своих положительных зарядов к отрицательно заряженным активным центрам (гидроксильным группам) на поверхностях сопряженных волокон, образуя между ними полимерные мостики. В то же время научно обоснованное повышение прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении амидами смоляных кислот канифоли не противоречит общепринятой теории водородных связей [1].

Заключение. Установлено, что повышение прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении зависит от структуры и содержания амидов смоляных кислот канифоли, режимов применения их в бумажных массах, вида волокнистых суспензий и степени их помола.

Канифольная эмульсия ТМАС-3Н, содержащая амиды смоляных кислот, при наличии ее частиц дисперсной фазы в бумажных массах в количестве 0,40 % от а. с. в. обеспечивает максимальный прирост прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозных суспензий на 16,7–88,6 % и из макулатурных – 19,4–75,4 % по сравнению с непроклееными образцами. Положительный эффект достигается за счет присутствия в эмульсии ТМАС-3Н частиц дисперсной фазы оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот, способных к электростатическому взаимодействию с раскрытыми гидроксильными группами на поверхности сопряженных волокон с образованием водородных связей. По сравнению с традиционно применяемой канифольной эмульсией ТМ разработанная эмульсия ТМАС-3Н повышает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении, изготовленной из целлюлозы, в 1,6–6,4 раза и макулатуры – в 2,3–4,5 раза. Синтетическая эмульсия АКD снижает прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении, наибольшее падение которой наблюдается

в диапазоне содержания ее частиц дисперсной фазы в бумажных массах до 0,12 % от а. с. в. и для целлюлозы (сульфатной небеленой и беленой из хвойных и лиственных пород древесины) составляет 5,6–30,6 %, для макулатуры – 13,0–16,6 %.

Полиамидная смола ПроХим DUO, представляющая собой полиаминоамид смоляных кислот, обеспечивает максимальный прирост прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении, полученной из целлюлозных и макулатурных суспензий, который составляет 50,0–92,3 и 44,4–63,5 % соответственно при содержании ее в бумажных массах 0,09–0,11 % от а. с. в. Повышение содержания полиамидной смолы ПроХим DUO от 0,10 до 0,50 % от а. с. в. снижает прочность межволоконных связей в бумаге, полученной из целлюлозы (сульфатной небеленой и беленой из хвойных и лиственных пород древесины) и макулатуры, на 8,1–26,6 и 8,5–22,2 % соответственно от достигнутых максимальных значений. Упрочняющее действие полиамидной смолы ПроХим DUO обусловлено образованием «мономолекулярного» слоя полиаминоамида между сопряженными поверхностями волокон, связанных водородными связями, образованными за счет электростатического взаимодействия. Формирование «мономолекулярного» слоя завершается при содержании ее в бумажных массах 0,10 % от а. с. в. Повышение содержания ПроХим DUO в бумажных массах (от 0,10 до 0,50 % от а. с. в.) приводит к формированию «полимолекулярного» слоя полиаминоамидов, способствующего увеличению расстояния между поверхностями волокон и снижению прочности межволоконных связей в бумаге в z-направлении.

Полученные новые научно обоснованные результаты влияния амидов смоляных кислот канифоли на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении не противоречат механизму мостиковых связей и согласуются с теорией водородных связей.

Список использованных источников

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – Изд. 3-е, переработ. – М.: Лесн. пром-сть, 2006. – 696 с.
2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 648 с.
3. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ. – 2009. – 394 с.
4. Дубовый В. К. Силы связи в бумаге из растительных и минеральных волокон / В. К. Дубовый, Г. И. Чижов // Изв. вузов. Лесной журн. – 2005. – № 4. – С. 116–124.
5. Vahey, D. W. Tests for z-direction fibre orientation in paper / D. W. Vahey J. M. Considine // Appita Journal. – 2010. – Vol. 63, N 1. – P. 27–41.
6. Study on the wet-web strength and pressability of paper sheet during the press process with the addition of nano-fibrillated cellulose (NFC) / Z. Lu [at al.] // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 210. – P. 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.083>
7. Теоретические основы технологии повышения прочности картона из макулатуры полимерами / С. Л. Андреева [и др.] // Химия раст. сырья. – 2010. – № 1. – С. 179–181.
8. Слаутин, Д. В. Повышение прочности бумаги, изготовленной из макулатурной массы // Д. В. Слаутин, М. В. Теплоухова, Р. Э. Андраковский // Вестн. ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология. – 2018. – № 1. – С. 113–135. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.1.10>
9. Тарасов, С. М. Химические вспомогательные средства в производстве целлюлозных композиционных материалов / С. М. Тарасов. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 36 с.
10. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. Ч. II / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2013. – 72 с.
11. Кожевников, С. Ю. Межволоконные электростатические связи в бумаге / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский // Химия раст. сырья. – 2012. – № 3. – С. 197–202.
12. Polyamidoaminoepichlorohydrin resin a novel synthetic anti-corrosive water soluble polymer for mild steel / G. Nir-mala Devi [at al.] // Progress in organic coatings. – 2017. – Vol. 109. – P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.034>
13. Grigoriev, V. New strength technology: opportunities for cost savings and unique sheet characteristics / V. Grigoriev, M. Vartanen // Me tissue chemicals. – 2015. – N 27. – P. 56–59.
14. Hagiopol, C. Chemistry of modern papermaking / C. Hagiopol, J. W. Johnston. – CRC Press, 2012. – 431 p. <https://doi.org/10.1201/b11011>
15. Осипов, П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 3. – С. 74–77.
16. Holik, N. Handbook of paper and board / N. Holik. – Wiley-VCH, 2013. – 528 p. <https://doi.org/10.1002/9783527652495>
17. Флейшер, В. Л. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. С. Шашок // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 237 – 250. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250>
18. Андриюхова, М. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон / М. В. Андриюхова, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 99 – 106. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106>

19. Флейшер, В. Л. Импортзамещающая технология получения и применения полиамидной смолы с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу и картон / В. Л. Флейшер [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 72 – 83.

20. Chernaya, N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles / N. V. Chernaya, V. L. Fleisher, N. V. Zholnerovich // Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urbanistics. – 2017. – Vol. 2, no 2. – P. 87–101.

References

- Ivanov S. N. *Paper technology*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 2006. 696 p. (in Russian).
- Flyate D. M. *Paper Properties*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1976. 648 p. (in Russian).
- Chornaya N. V. *Theory and technology of glued types of paper and cardboard*. Minsk, BSTU Publ., 2009. 394 p. (in Russian).
- Dubovyi V. K., Chizhov G. I. Bonding forces in paper made from vegetable and mineral fibers. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal = Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal)*, 2005, no 4, pp. 116–124 (in Russian).
- Vahey D. W., Considine J. M. Tests for z-direction fibre orientation in paper. *Appita Journal*, 2010, vol. 63, no 1, pp. 27–41.
- Z. Lu, X. An, H. Zhang, M. Guan, J. Liu, Y. Sun, S. Nie, H. Cao, B. Lu, H. Liu. Study on the wet-web strength and pressability of paper sheet during the press process with the addition of nano-fibrillated cellulose (NFC). *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 210, pp. 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.083>
- Andreeva S. L., Kozhevnikov S. Yu., Dul'kin D. A., Dubovyi V. K. Theoretical foundations of technology for increasing the strength of cardboard from waste paper with polymers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2010, no. 1, pp. 178–181 (in Russian).
- Slautin D. V., Teploukhova M. V., Andrakovskiy R. E. Improving the strength of paper from waste paper. *Vestnik PNIU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya = PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, no 1, pp. 113–135 (in Russian). <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.1.10>
- Tarasov S. M. *Chemical auxiliaries in the production of cellulosic composite materials*. Moscow, MSFU Publ., 2016. 36 p. (in Russian).
- Khovanskiy V. V., Dubovyi V. K., Keizer P. M. *The use of chemical auxiliary substances in the production of paper and cardboard. Part II*. St. Petersburg, St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, 2013. 72 p. (in Russian)
- Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. Interfiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials*, 2012, no. 3, pp. 197–202 (in Russian).
- Nirmala Devi G., Jagadeesan S., Manjubaashini N., Thangadurai T. D., Roopan S. M., Chitra S. Polyamidoaminoepichlorohydrin resin a novel synthetic anti-corrosive water soluble polymer for mild steel. *Progress in organic coatings*, 2017, vol. 109, pp. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.034>
- Grigoriev V., Vartanen M. New strength technology: opportunities for cost savings and unique sheet characteristics. *Me tissue chemicals*, 2015, no 27, pp. 56–59.
- Hagiopol C., Johnston J. W. *Chemistry of modern papermaking*. Boca Raton, CRC Press, 2012. 431 p. <https://doi.org/10.1201/b11011>
- Osipov P. V. Synergistic effects between synthetic polymers and cationic starch in waste paper compositions. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton [Cellulose. Paper. Cardboard]*, 2011, no 3, pp. 74–77 (in Russian).
- Holik H. *Handbook of paper and board*. Wiley-VCH, 2013. 528 p. <https://doi.org/10.1002/9783527652495>
- Fleisher V. L., Chornaya N. V., Shashok Zh. S. Features of application of alkylketene dimer emulsions and modified resin acids in cellulosic and waste suspensions for obtaining high-quality types of paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 237 – 250 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250>
- Andrukhnova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99 – 106 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106>
- Fleisher V. L., Andrukhnova M. V., Chernaya N. V., Misyurov O. A. Import-substituting technology of production and application of polyamide resin with a hydrophobizing and hardening effect on paper and cardboard. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer materials and technologies*, 2018, vol. 4, no 3, pp. 72 – 83 (in Russian).
- Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urbanistics*, 2017, vol. 2, no 2, pp. 87–101.

Информация об авторах

Флейшер Вячеслав Леонидович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Viachaslau L. Fleisher – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13A, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru