

**УО «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химической переработки древесины

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

Флейшер Вячеслав Леонидович - *заведующий кафедрой, к.т.н., доцент*

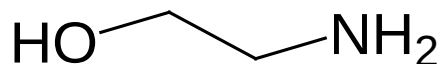
Черная Наталья Викторовна – *профессор кафедры, д.т.н., профессор*

Исходные соединения

1. Канифоль (талловая, живичная)

Наименование смоляной кислоты	Содержание в канифоли, мас. %	
	живичная	талловая
Пимаровая	10,1	6,4
Сандаракопимаровая	1,7	1,8
Дигидроабиетиновая	1,0	0,8
Левопимаровая + пальюстровая	25,4	13,6
Изопимаровая	5,7	14,5
Абиетиновя	34,2	48,2
Дегидроабиетиновая	4,0	13,5
Неоабиетиновая	17,9	1,2

2. Моноэтаноламин и диэтилентриамин



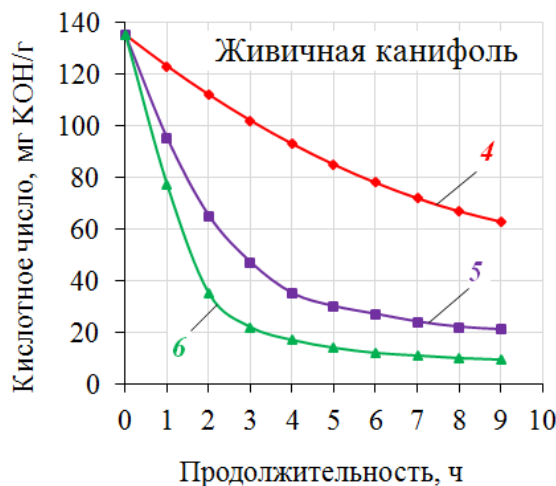
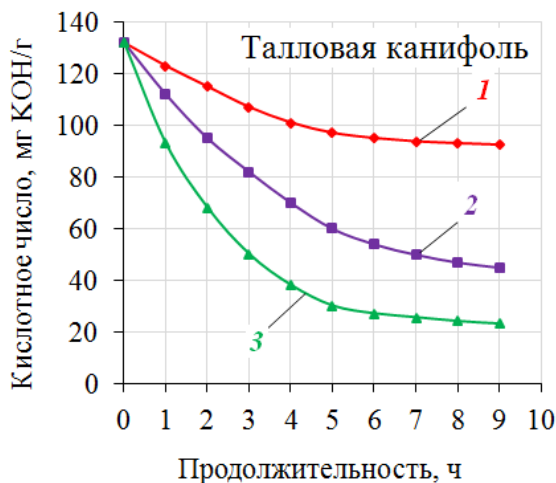
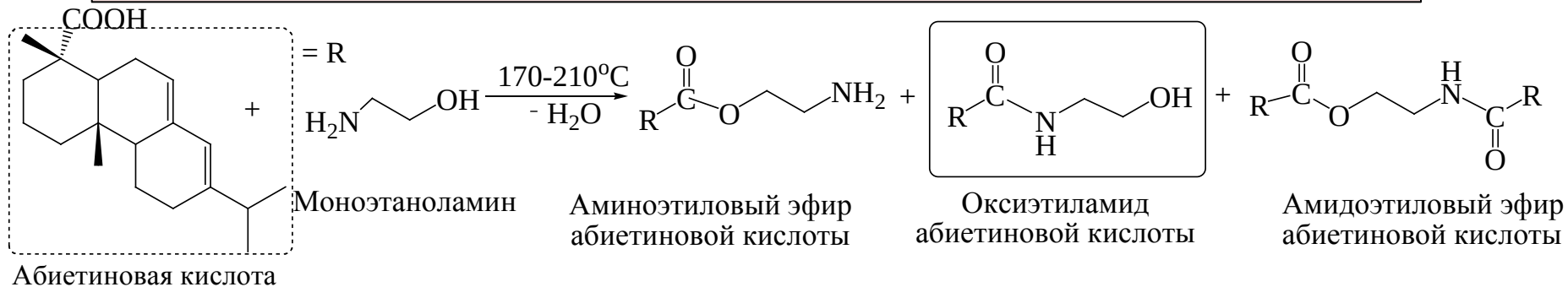
Моноэтаноламин



Диэтилентриамин

Создание функционального вещества с гидрофобизирующим действием на бумагу и картон и максимальным сохранением их первоначальной прочности

Модифицирование смоляных кислот талловой и живичной канифоли моноэтаноламином

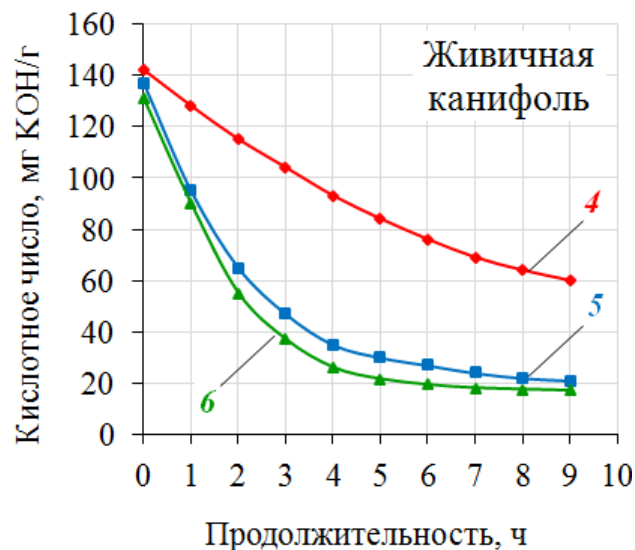
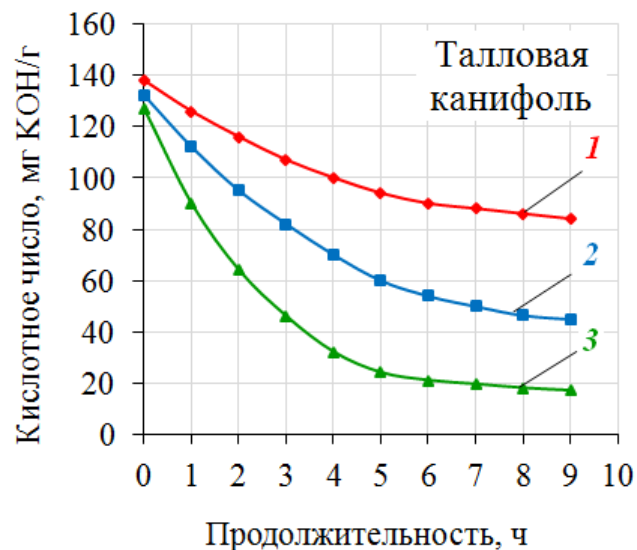


Закономерности влияния температуры на физико-химические свойства продуктов модифицирования при мольном соотношении канифоль : моноэтаноламин = **1,00 : 1,25** и температурах, °C:

170 (кривые **1** и **5**),
190 (кривые **2** и **6**),
210 (кривые **3** и **7**)

Номер образца	Вид канифоли	Температура реакции, °C	Продолжительность, ч	Мольное соотношение канифоль : амин	Физико-химические свойства			
					Кислотное число, мг KOH/г	Температура размягчения, °C	Степень смешиваемости с водой	Термостабильность, °C
Образец 1тм	талловая	170	9	1,00 : 1,25	92,3	38,8	частичная	до 300
Образец 2тм		190			44,5	43,4		
Образец 3тм		210			23,1	49,5		
Образец 5жм	живичная	170	9	1,00 : 1,25	63,9	47,3	частичная	до 300
Образец 6жм		190			22,5	54,9		
Образец 7жм		210			10,1	59,7		

Закономерности влияния соотношения канифоли и моноэтаноламина на физико-химические свойства модифицирования смоляных кислот канифоли

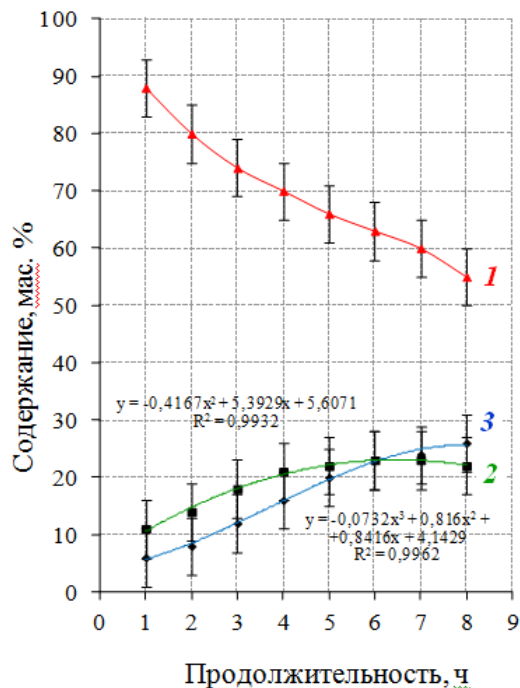


**Температура
модифицирования
190°C**

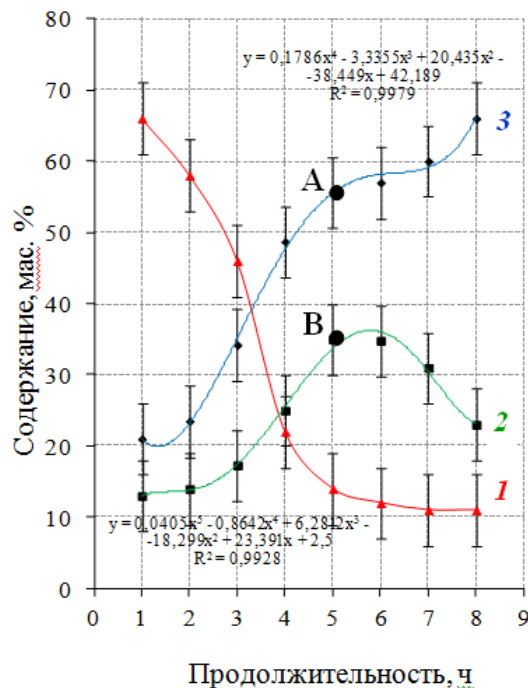
**Мольное соотношение
канифоль : моноэтаноламин**
1,00 : 1,00 (кривые **1** и **4**),
1,00 : 1,25 (кривые **2** и **5**)
1,00 : 1,50 (кривые **3** и **6**)

Номер образца	Вид канифоли	Температура реакции, °C	Продолжительность, ч	Мольное соотношение канифоль : амин	Физико-химические свойства			
					Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °C	Степень смешиваемости с водой	Термостабильность, °C
Образец 1тм	талловая	190	9	1,0 : 1,00	84,2	40,7	частичная	до 300
Образец 2тм				1,0 : 1,25	41,4	43,8		
Образец 3тм				1,0 : 1,50	17,1	55,8		
Образец 5жм	живичная	190	9	1,0 : 1,0	60,0	47,7	частичная	до 300
Образец 6жм				1,0 : 1,25	20,1	57,4		
Образец 7жм				1,0 : 1,50	17,3	58,2		

Динамика изменения содержания **смоляных кислот (1)**, **оксиэтиламидов (2)** и **аминоэтиловых эфиров (3)** при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином



85



Преимущества применения талловой канифоли по сравнению с живичной

- сокращение продолжительности модифицирования на 2-3 ч за счет содержания до 6% жирных кислот;
- высокая агрегативная устойчивость ЧДФ эмульсии за счет наличия оксиэтиламидов жирных кислот с эмульгирующими свойствами (**общеизвестно**)

Максимальное соотношение

оксиэтиламиды : аминоэтиловые эфиры

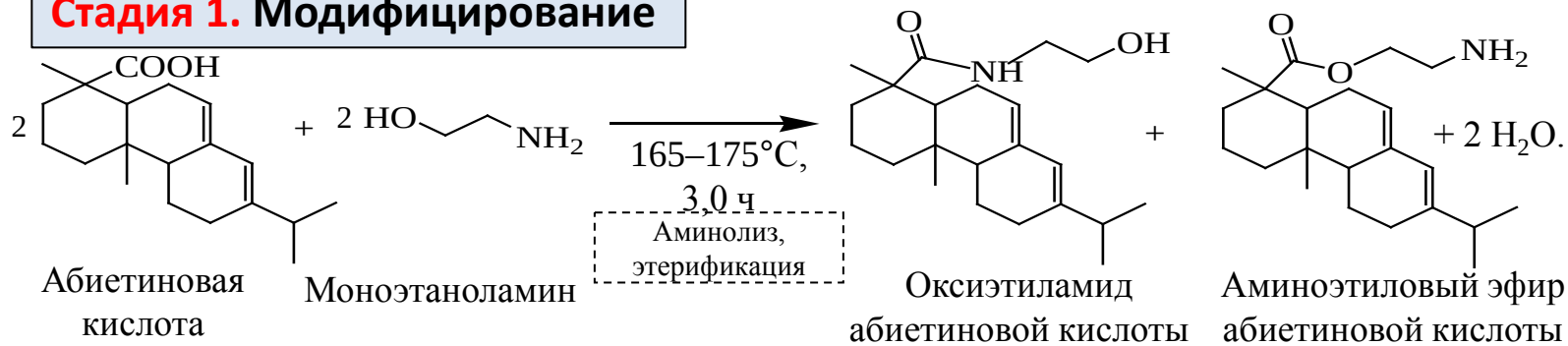
смоляных кислот, равное **19 : 11**, достигается при следующих параметрах процесса:

- температура - **170°C**
- продолжительность - **3 ч**
- мольное соотношение

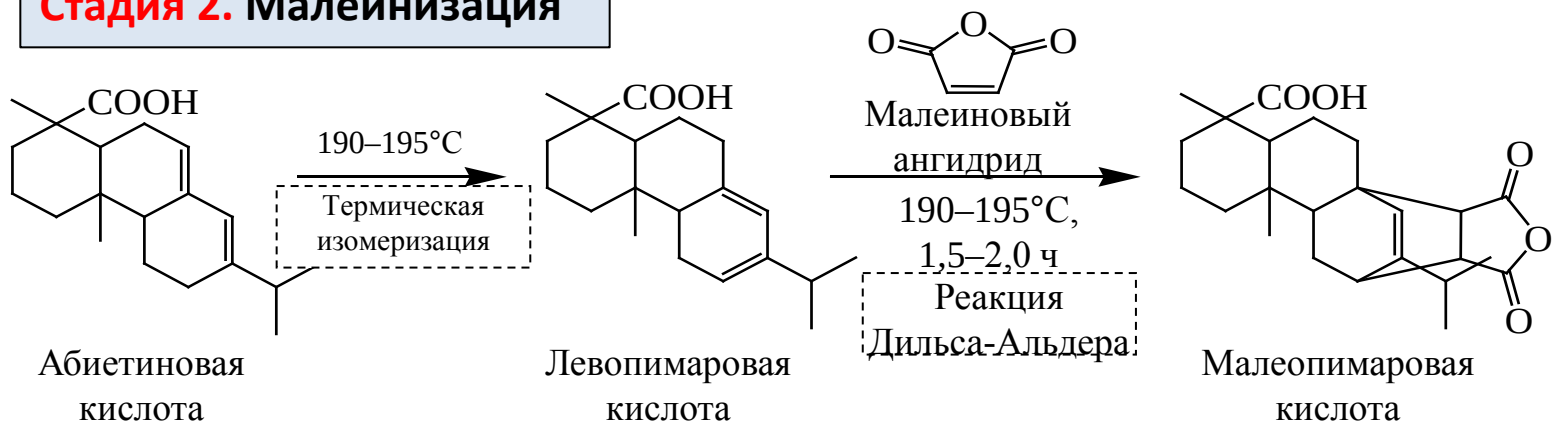
канифоль : моноэтаноламин = **1,00 : 1,25**

Стадии получения гидрофобизирующего вещества на основе смоляных кислот канифоли, модифицированных моноэтаноламином

Стадия 1. Модифицирование

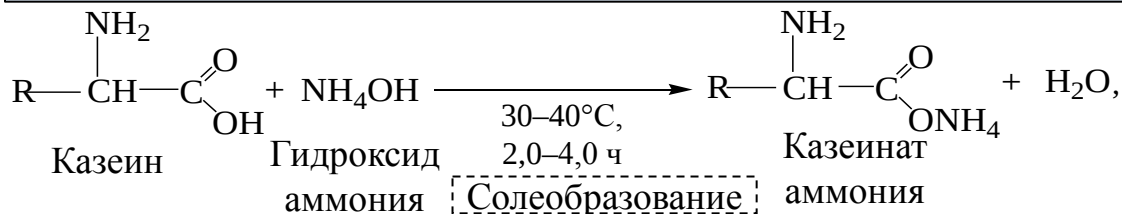


Стадия 2. Малеинизация



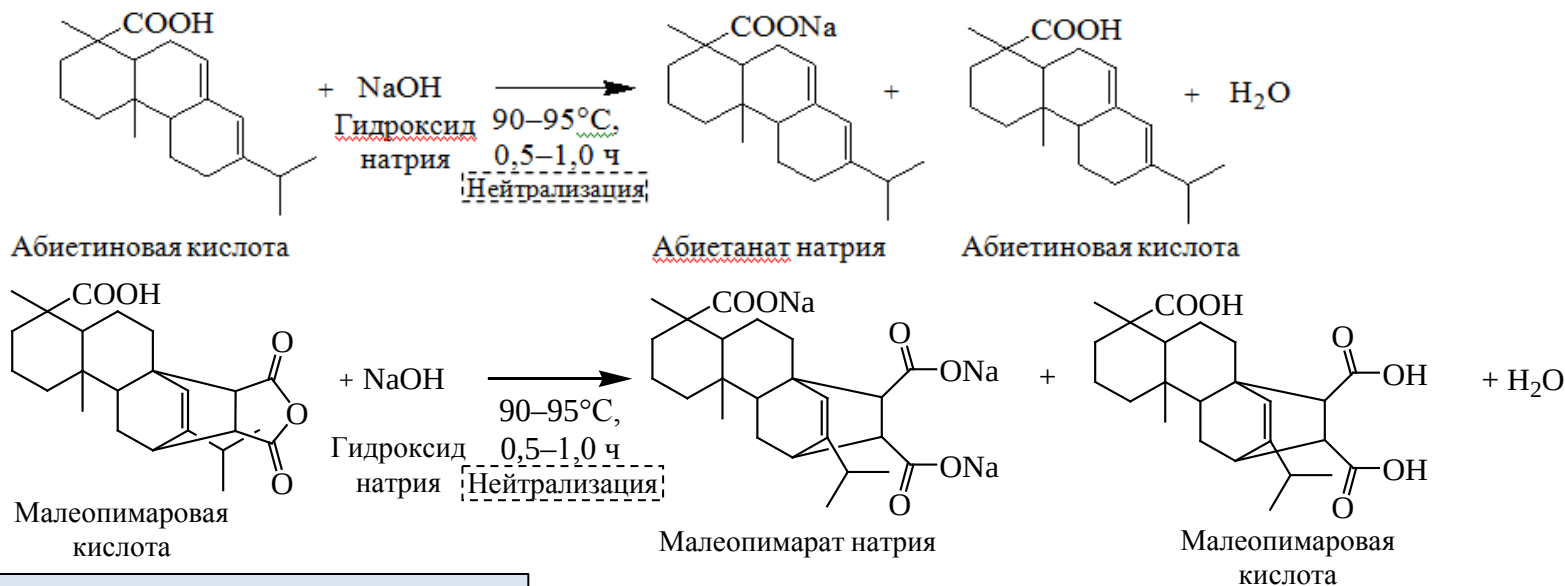
Стадия 3. Смешивание при температуре 130-140°C

Стадия 4. Получение стабилизирующего вещества – казеината аммония

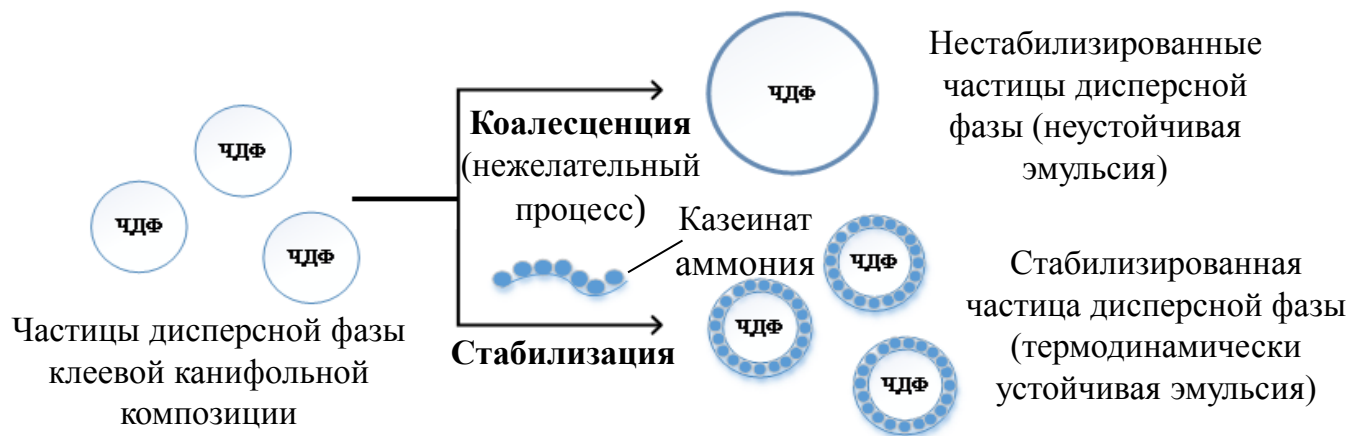


Стадии получения гидрофобизирующего вещества на основе смоляных кислот канифоли, модифицированных моноэтаноламином

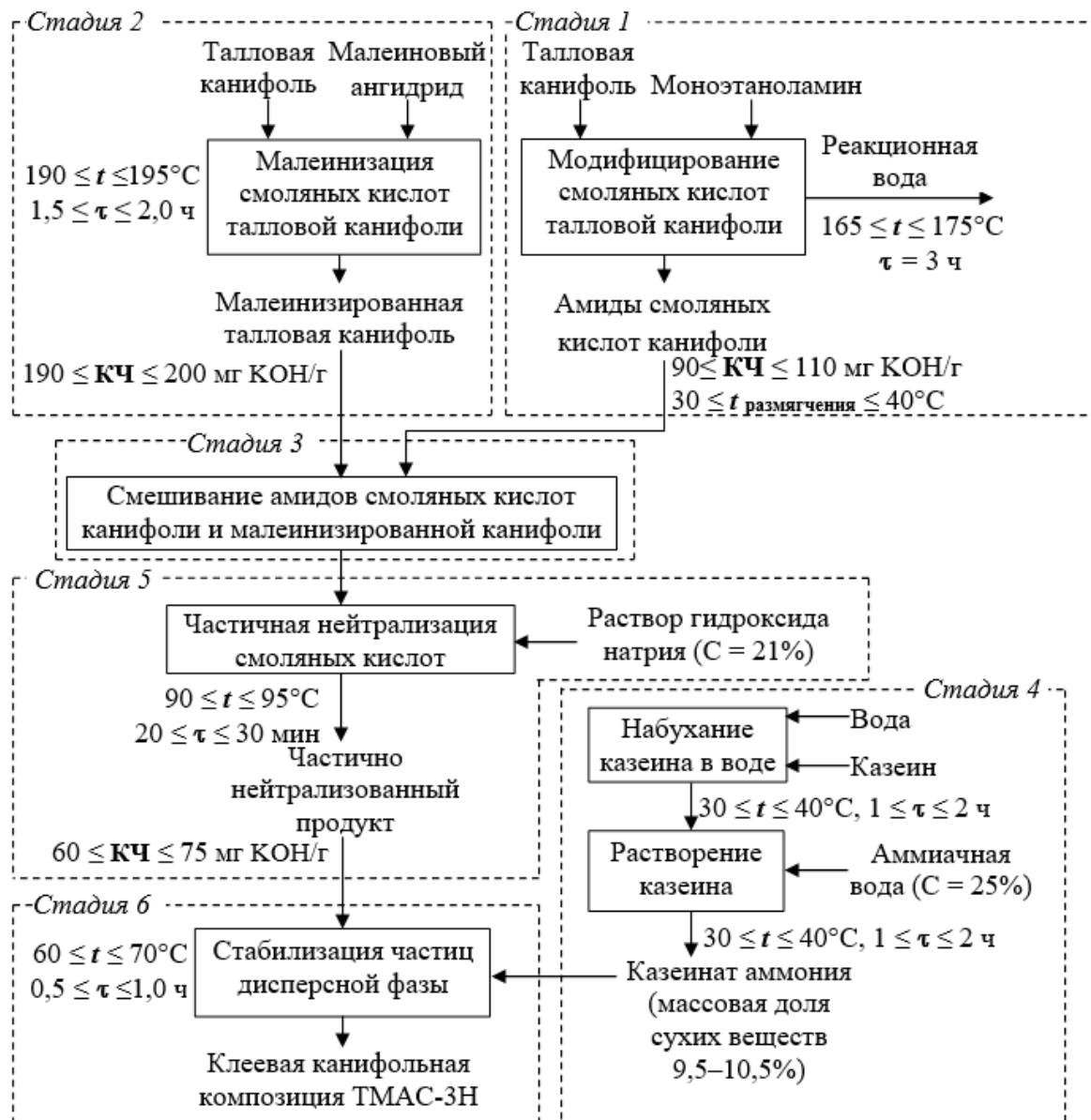
Стадия 5. Частичная нейтрализация



Стадия 6. Стабилизация



Технология нового функционального вещества на основе амидов смоляных кислот канифоли



Основные физико-химические свойства товарных продуктов и полученных на их основе канифольных эмульсий особенности применения в бумажных массах

Наименование показателя	Значение	Наименование показателя	Значение
Разработанное гидрофобизирующее вещество (принципиально новая)		Укрепленный клей-паста ТМ (традиционно используемый)	
Основные физико-химические свойства			
Массовая доля сухих веществ, %	55–65	Массовая доля сухих веществ, %	67–73
Массовая доля свободных смоляных кислот (на абсолютно сухое вещество), %	40–45%	Массовая доля свободных смоляных кислот (на абсолютно сухое вещество), %, не менее	5–16
Смешиваемость с водой	Неограничен- ная	Содержание эфира малеопимаровой кислоты (на абсолютно сухое вещество), %, не менее	8
		Смешиваемость с водой	Неограничен- ная
Размер ЧДФ канифольной эмульсии, нм	130–135	Размер ЧДФ канифольной эмульсии, нм	Около 200
Особенности применения в бумажных массах			
Соотношение канифольная эмульсия : электролит (на абсолютно сухое вещество)	1,0 : 1,6	Соотношение канифольная эмульсия : электролит (на абсолютно сухое вещество)	1,0 : 4,0
Значение рН бумажной массы	6,5–7,2	Значение рН бумажной массы	4,8–5,4
Электрокинетический потенциал, мВ	–25	Электрокинетический потенциал, мВ	–75
Размер проклеивающих комплексов, нм	1100–1480	Размер проклеивающих комплексов, нм	4200–5000
Температура на стадии сушки бумаги и картона, °С	110–120	Температура на стадии сушки бумаги и картона, °С	115–125
Максимальное сохранение первоначальной прочности бумаги и картона	Да	Максимальное сохранение первоначальной прочности бумаги и картона	Нет

Предпочтительное (минимальное) содержание принципиально новой эмульсии ТМАС-3Н и традиционно используемых эмульсий ТМ и АКД в бумажных массах, обеспечивающих образцам бумаги (элементарным слоям картона) гидрофобность и прочность

Вид волокнис- того полуфаб- риката	Свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона)							
	Без использования химических веществ			С использованием химических веществ				
	Гидрофоб- ность	Прочность		Вид эмульсии	Минимальное содержание ЧДФ в бумажных массах, % от а. с. в.	Гидрофоб- ность	Прочность	
	ВПИТ, г/м ²	Разрывная длина, м	Энергия внутренн их связей по Скотту, Дж/м ²			ВПИТ, г/м ²	Разрывная длина, м	Энергия внутренн их связей по Скотту, Дж/м ²
ЦСНХ	85–103	6600–9170	300–630	ТМАС-3Н	0,22–0,40	16–19	6200–8800	370–867
				ТМ	0,50–0,60	21–26	5500–7000	270–620
				АКД	0,20–0,30	17–28	6000–8270	255–525
ЦСБХ	87–105	6300–8650	232–710	ТМАС-3Н	0,50–0,65	15–18	5600–8000	360–780
				ТМ	0,85–1,35	24–27	4800–6870	210–710
				АКД	0,25–0,30	16–28	5600–7800	213–643
ЦСБЛ	83–107	4500–6500	130–800	ТМАС-3Н	0,60–0,80	17–20	4320–6000	240–960
				ТМ	1,25–1,40	17–26	3800–5400	120–800
				АКД	0,20–0,30	22–28	4300–5900	104–610
Макулатура МС-5Б	80–110	2900–5300	70–360	ТМАС-3Н	0,40–0,60	13–16	2740–5120	121–384
				ТМ	0,75–0,85	20–22	2450–4550	60–332
				АКД	0,18–0,20	17–19	2500–4600	62–305

ЦСНХ – целлюлоза сульфатная небеленая хвойная

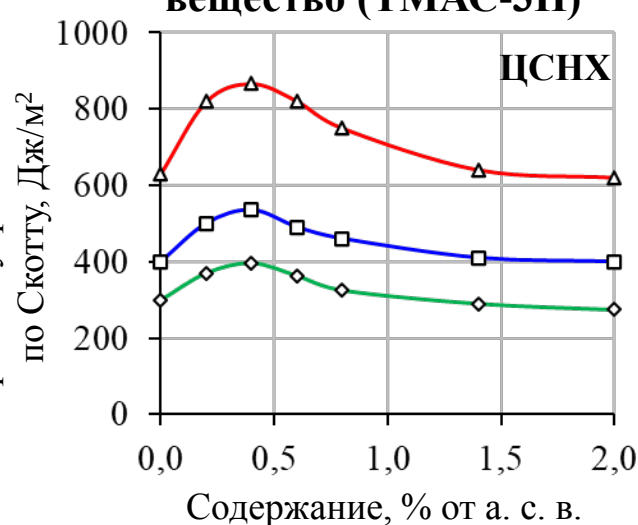
ЦСБХ – целлюлоза сульфатная беленая хвойная

ЦСБЛ – целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород

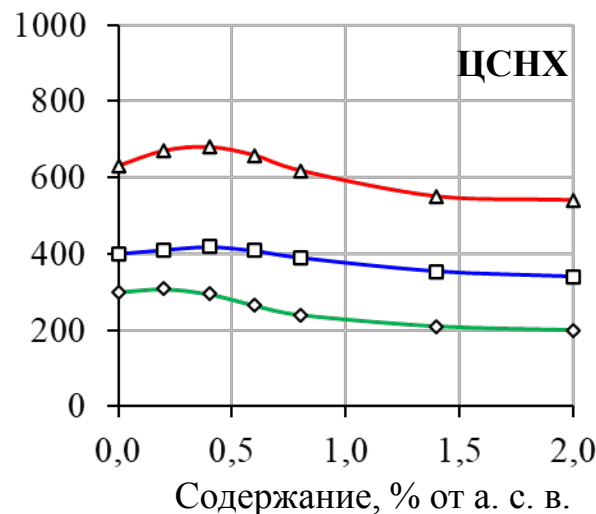
Изменение энергии внутренних связей по Скотту образцов бумаги, изготовленной с использованием разработанного и традиционно используемых гидрофобизирующих веществ

Степень помола, °ШР - 25, 40, 70

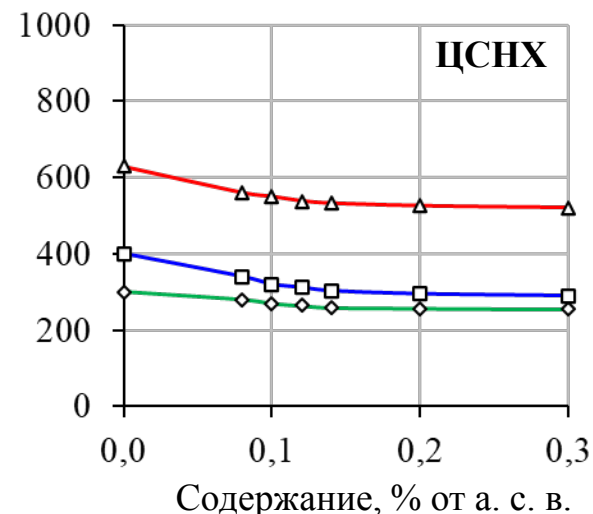
Разработанное
вещество (ТМАС-3Н)



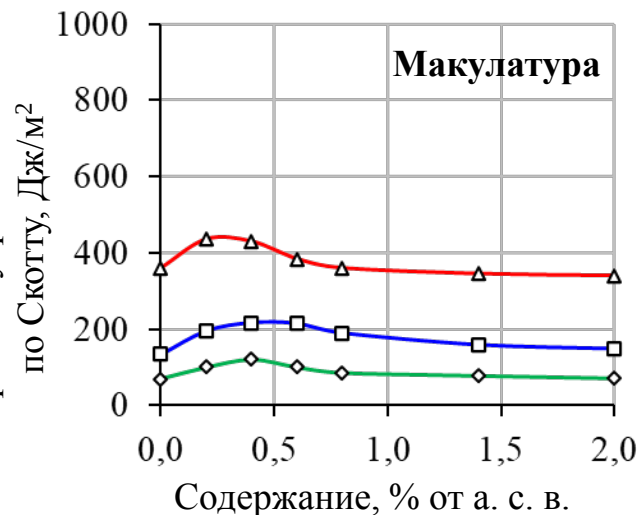
Укрепленный клей-паста ТМ



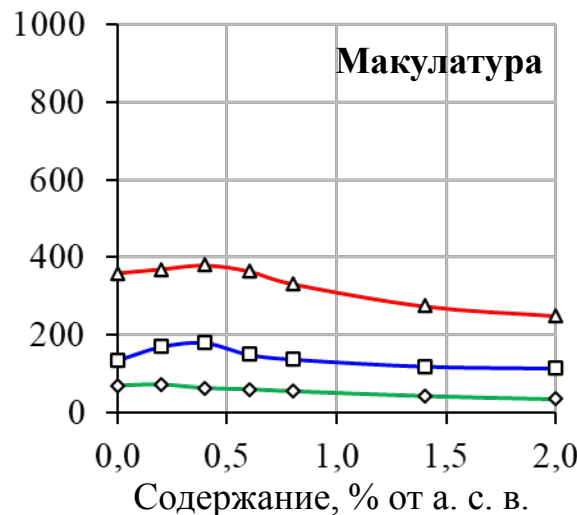
Эмульсия АКД



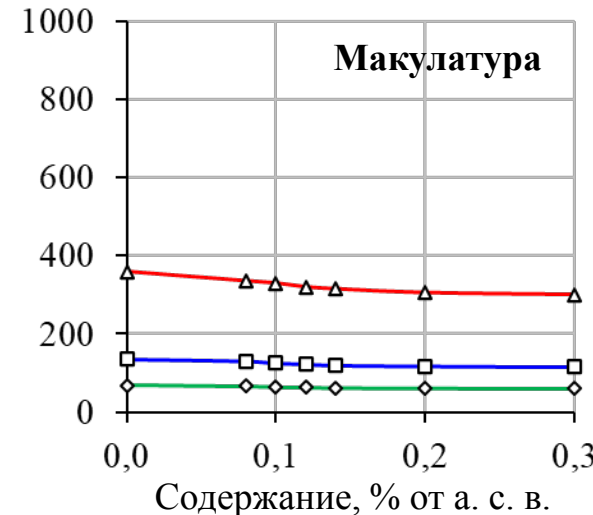
Макулатура



Макулатура

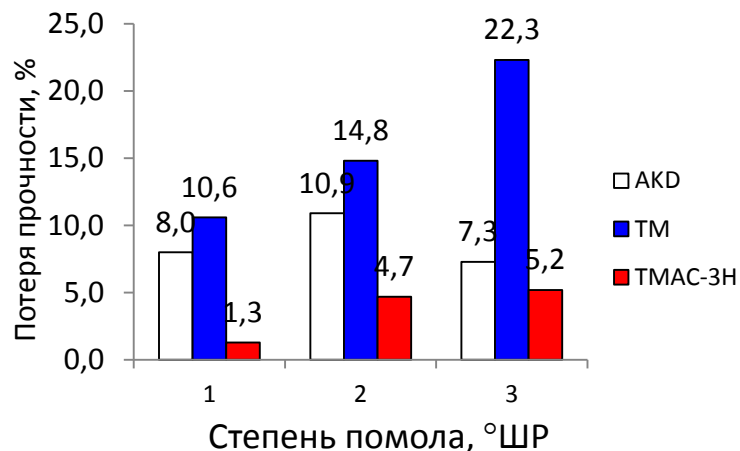


Макулатура

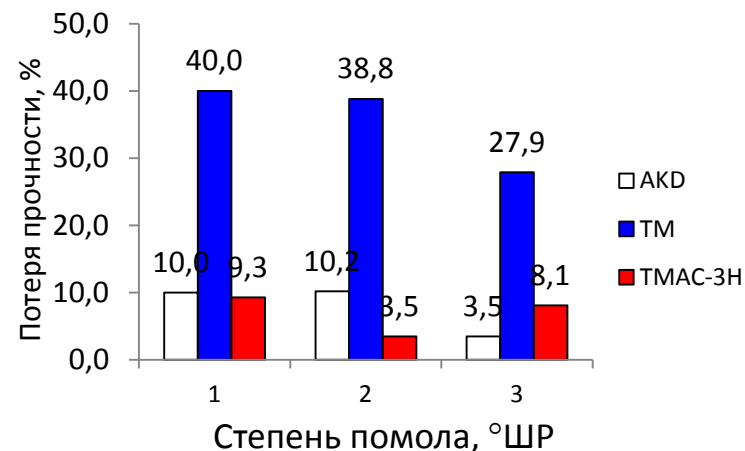


Снижение первоначальной прочности образцов бумаги, обладающей впитываемостью не более 21 г/м²

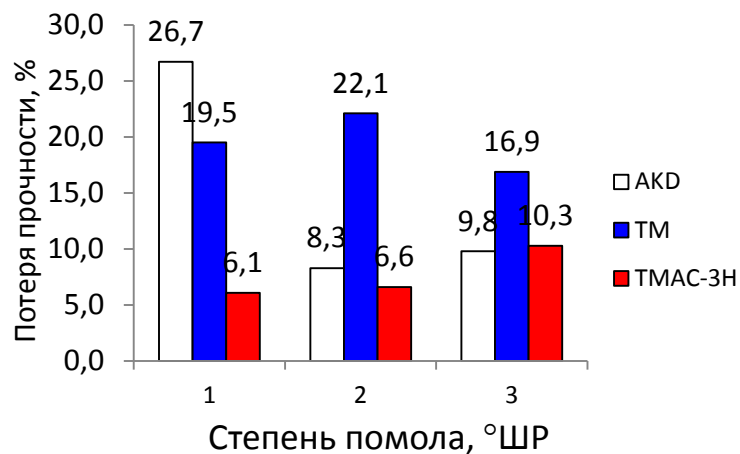
Целлюлоза сульфатная небеленая хвойная



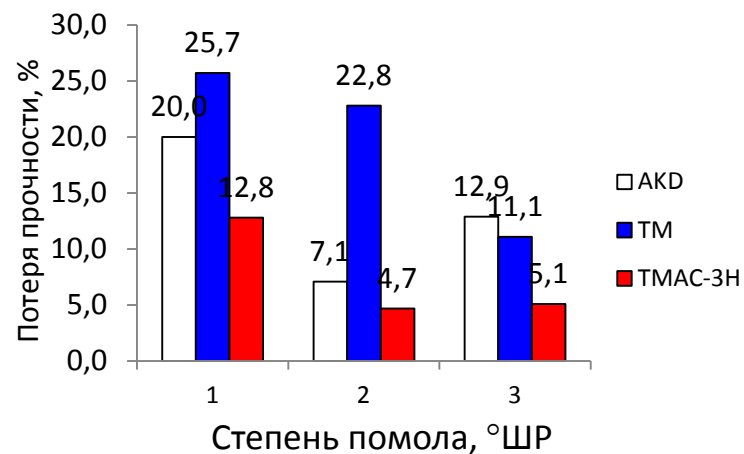
Целлюлоза сульфатная беленая хвойная



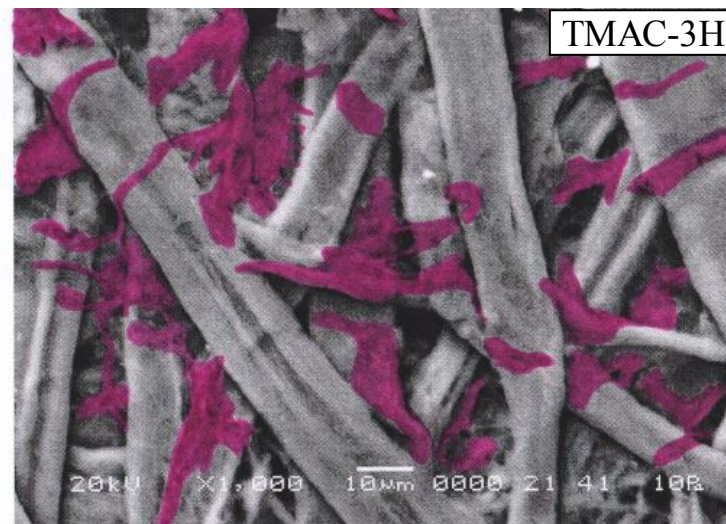
Целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород



Макулатура

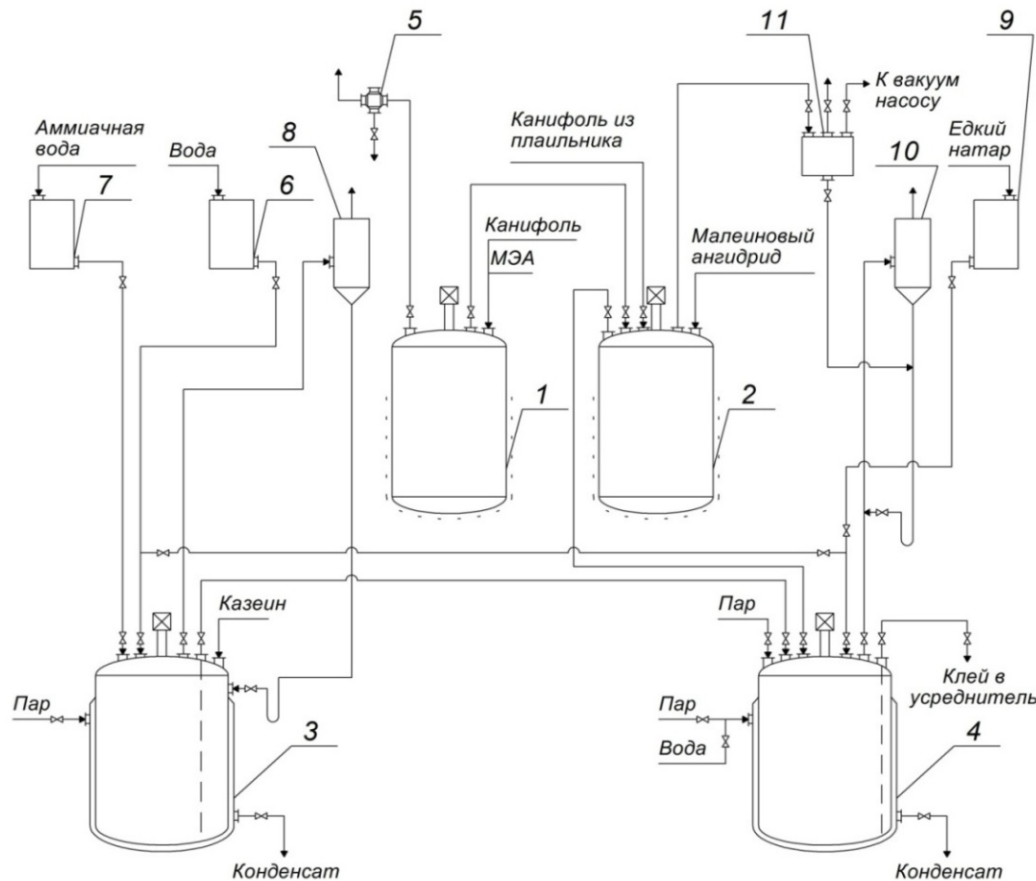


Микрофотографии поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона)



**ОАО «Лесохимик»,
г. Борисов, Республика Беларусь**

**Технология производства
клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н**



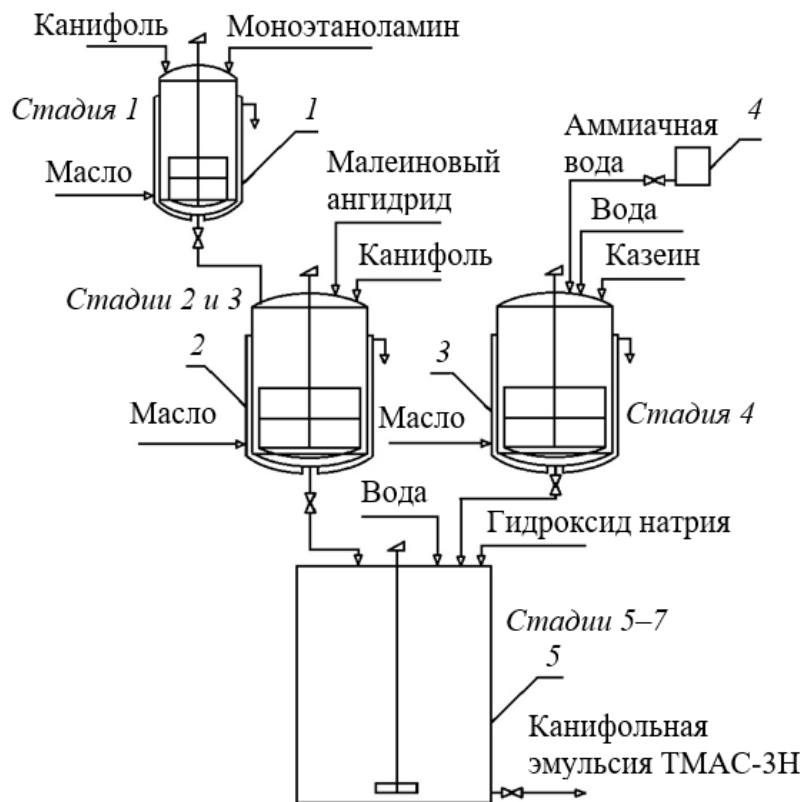
- 1 – реактор-этерификатор; 2 – реактор-модификатор; 3 – реактор казеината аммония;
4 – реактор-нейтрализатор; 5, 8, 10 – сепаратор; 6 – мерник воды;
7 – мерник аммиачной воды; 9 – мерник раствора едкого натра; 11 – ресивер

ТУ РБ 600012243.020–2003

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Пастообразная масса
Массовая доля сухого вещества, %	55–65
Массовая доля свободных смоляных кислот (в пересчете на абсолютно сухое вещество), %, не менее	40
Растворимость в воде	Полная

Технология производства
клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

ТУ ВУ 190526670.010–2022

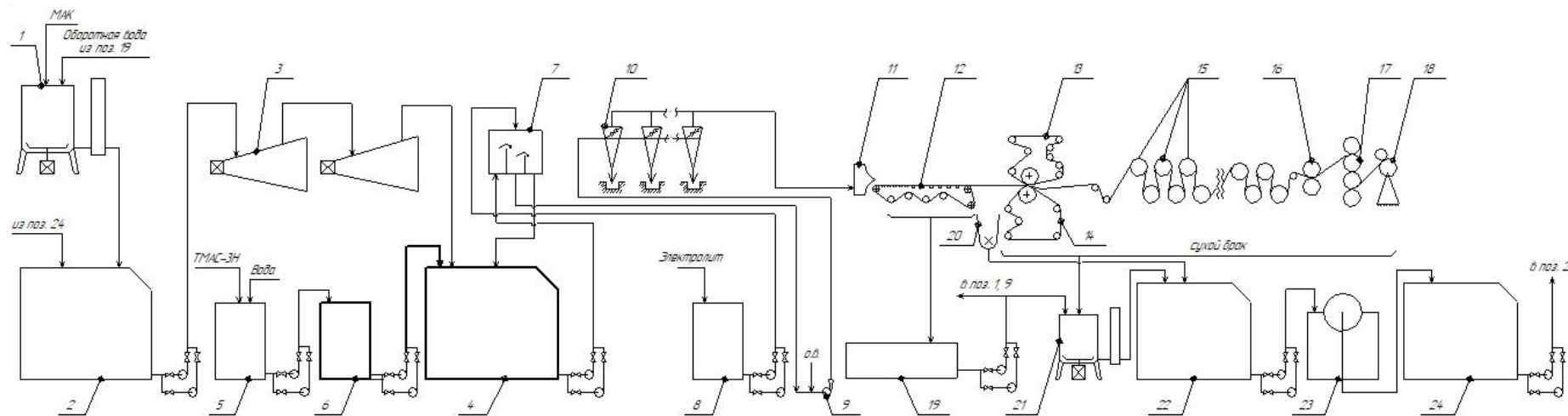


Наименование показателя	Значение показателя	
	По ТУ ВУ 190526670.010–2022	Фактическое
Внешний вид	Эмульсия светло-коричневого цвета	Соответствует
Массовая доля сухого вещества, %	$25 \pm 0,5$	25
Водородный показатель (рН), ед.	$8 \pm 0,5$	8,2
Динамическая вязкость при 25°С, сР, не менее	30	40

1 – реактор для получения амидов смоляных кислот; 2 – реактор для maleинизации канифоли; 3 – реактор приготовления казеината аммония; 4 – мерник аммиачной воды; 5 – реактор для получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин», г. Слоним, Республика Беларусь

Технология производства картона с использованием клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н



1 – гидроразбиватель макулатуры; 2 – аккумулярующий бассейн; 3 – дисковая мельница; **4 – машинный бассейн**; 5 – бак разведения клеевой канифольной композиции; 6 – бак канифольной эмульсии; 7 – бак постоянного уровня; 8 – бак электролита; 9 – смесительный насос; 10 – центробежный очиститель; 11 – напорный ящик; 12 – сетчатая часть картоноделательной машины; 13 – прямой пресс; 14 – обратный пресс; 15 – сушильные цилиндры; 16 – охлаждающие цилиндры; 17 – машинный каландр; 18 – накат; 19 – сборник регистровых вод; 20 – гауч-мешалка; 21 – гидроразбиватель сухого брака; 22 – бассейн распущенного брака; 23 – сгуститель; 24 – бассейн сгущенной массы

Достигнутые положительные эффекты

Объем выпущенного картона - **161,53 т**

1. Снижен расход:

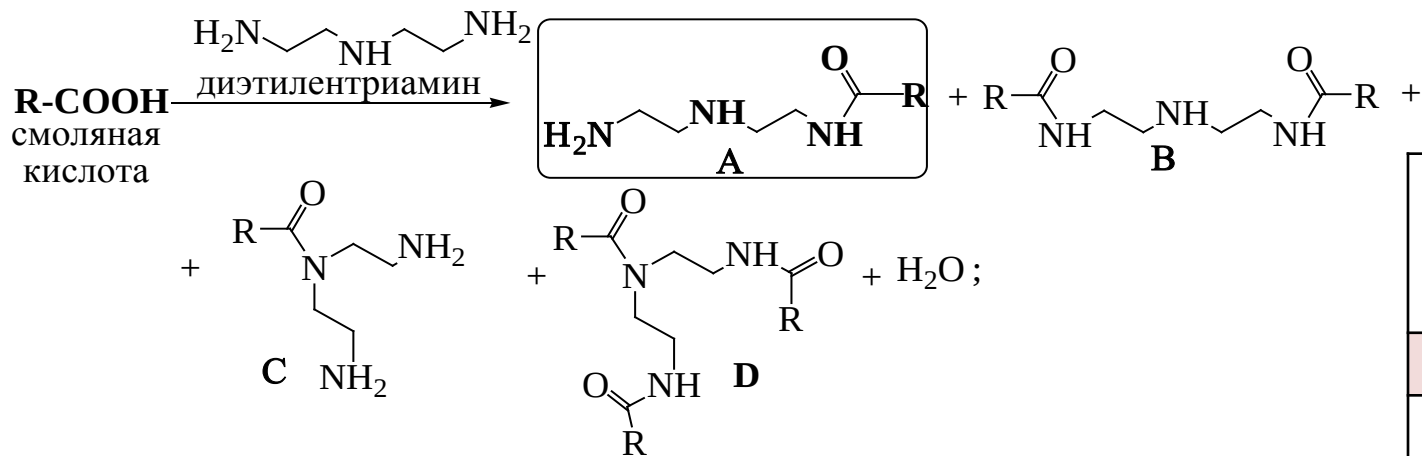
- проклеивающего вещества на **20,4%** (от 6,32 до 5,03 кг/т)
- электролита (Аква-Аурат 18) на **38,7%** (от 2,71 до 1,66 кг/т)

2. Улучшены физико-механические свойства:

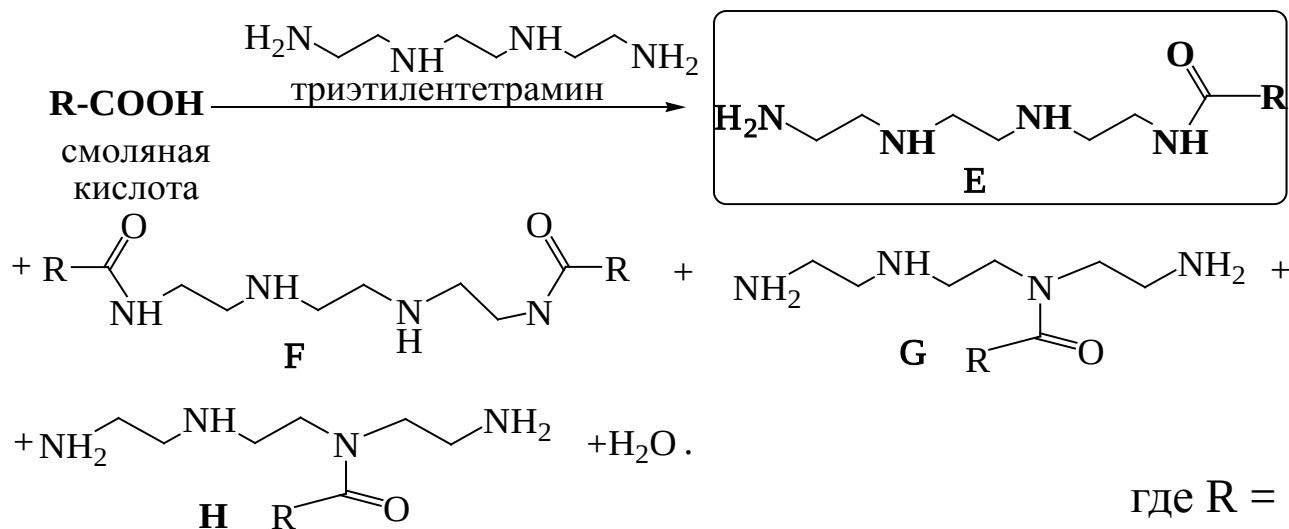
- абсолютное сопротивление продавливанию увеличено на **6,5%** (от 812 до 865 кПа)
- сопротивление расслаиванию увеличено на **23,2%** (от 224 до 276 Н)

**Создание полиамида с одновременно
упрочняющим и гидрофобизирующим действием
на бумагу и картон**

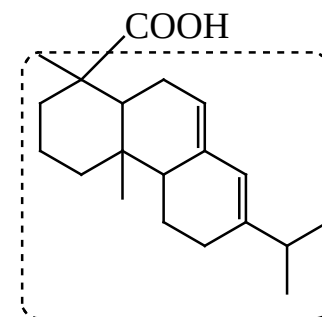
**Целевые (A, E) и побочные (B, C, D, F, G, H) продукты модифицирования
смоляных кислот канифоли с диэтилентриамином и триэтилентетрамин**



Продукт	Содержание, мас. %
A	87
B	8
C	4
D	1



где R =



Получение **упрочняющих** веществ на основе аминокетиламидов
смоляных кислот канифоли

Химические вещества, входящие в структуру упрочняющих веществ

Вещество	Назначение
Смоляные кислоты канифоли	Обеспечивают гидрофобность
Диэтилентриамин	Обеспечивают образование полимерной водорастворимой линейной структуры
Дикарбоновые кислоты (малововая, малеиновая, фумаровая, янтарная, адипиновая)	

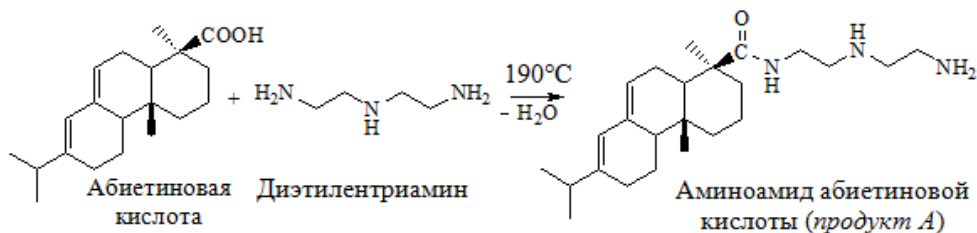
Основные стадии создания упрочняющих веществ

Стадия 1. Синтез аминокетамидов смоляных кислот путем модифицирования канифоли диэтилентриамином;

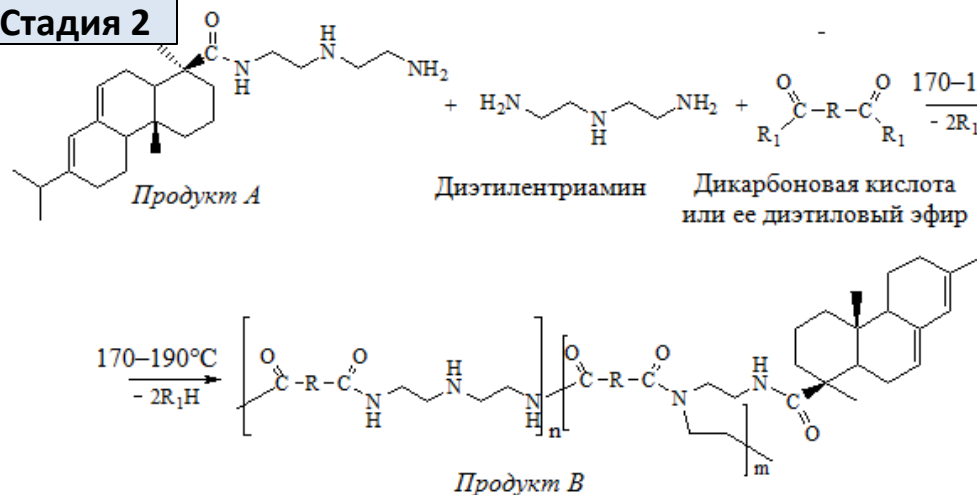
Стадия 2. Поликонденсация в расплаве аминокетамидов смоляных кислот, полученных на стадии 1, диэтилентриамин и дикарбоновой кислоты

Создание полиамидных смол

Стадия 1

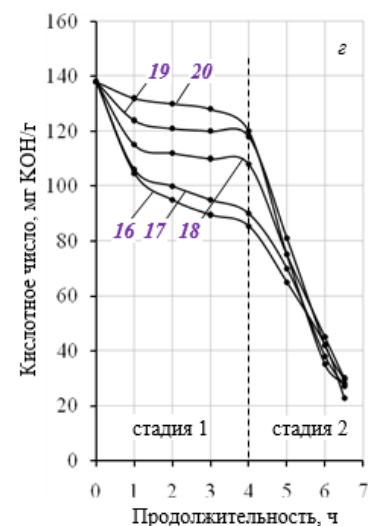
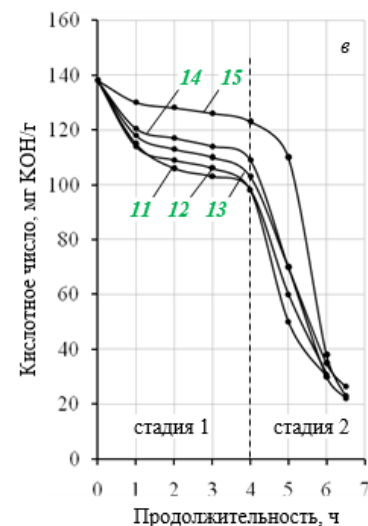
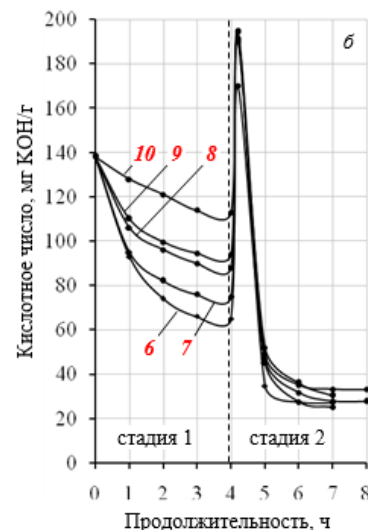
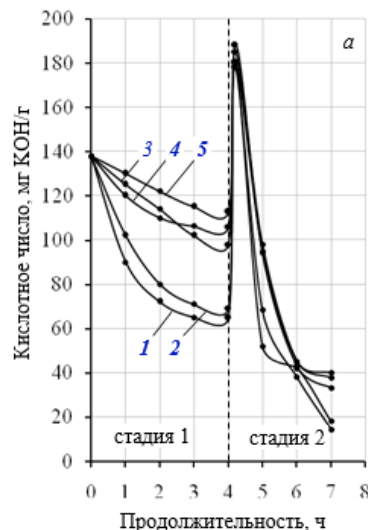


Стадия 2



где R – алкильные радикалы $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH=CH-$, $-CH_2-$;
 R_1 – функциональные группы $-OH$, $-OC_2H_5$.

Кинетические закономерности образования полиамидных смол в зависимости от вида дикарбоновой кислоты



а – смолы на основе **адипиновой кислоты** (кривые 1–5);
 б – смолы на основе **янтарной кислоты** (кривые 6–10);
 в – смолы на основе **малоновой кислоты** (кривые 11–15);
 г – смолы на основе **малеиновой кислоты** (кривые 16–20)

Бифункциональное действие разработанной полиамидной смолы на основе амидов смоляных кислот на первичные и вторичные волокнистые полуфабрикаты

Повышение прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы, %, при содержании полиамидной смолы в бумажных массах 0,1% от а. с. в.

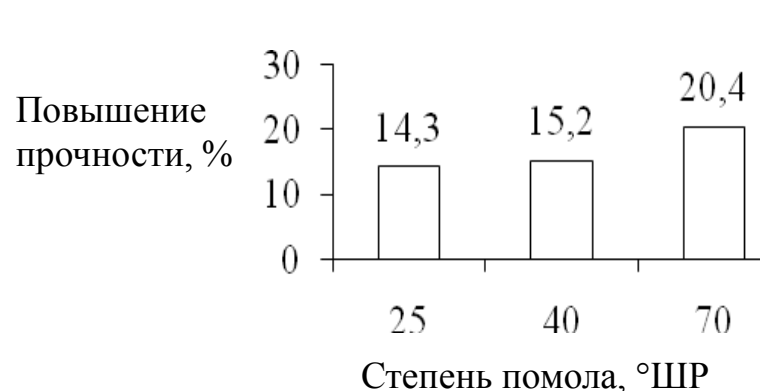
Бумага из целлюлозы

ЦСБЛ (19,5–26,0) > **ЦСБХ** (18,7–20,0) > **ЦСНХ** (17,3–20,0)

Повышение гидрофобности бумаги из целлюлозы, %

ЦСБХ (14,4–26,0) > **ЦСНХ** (18,7–23,1) > **ЦСБЛ** (15,0–18,3)

Бумага из макулатуры

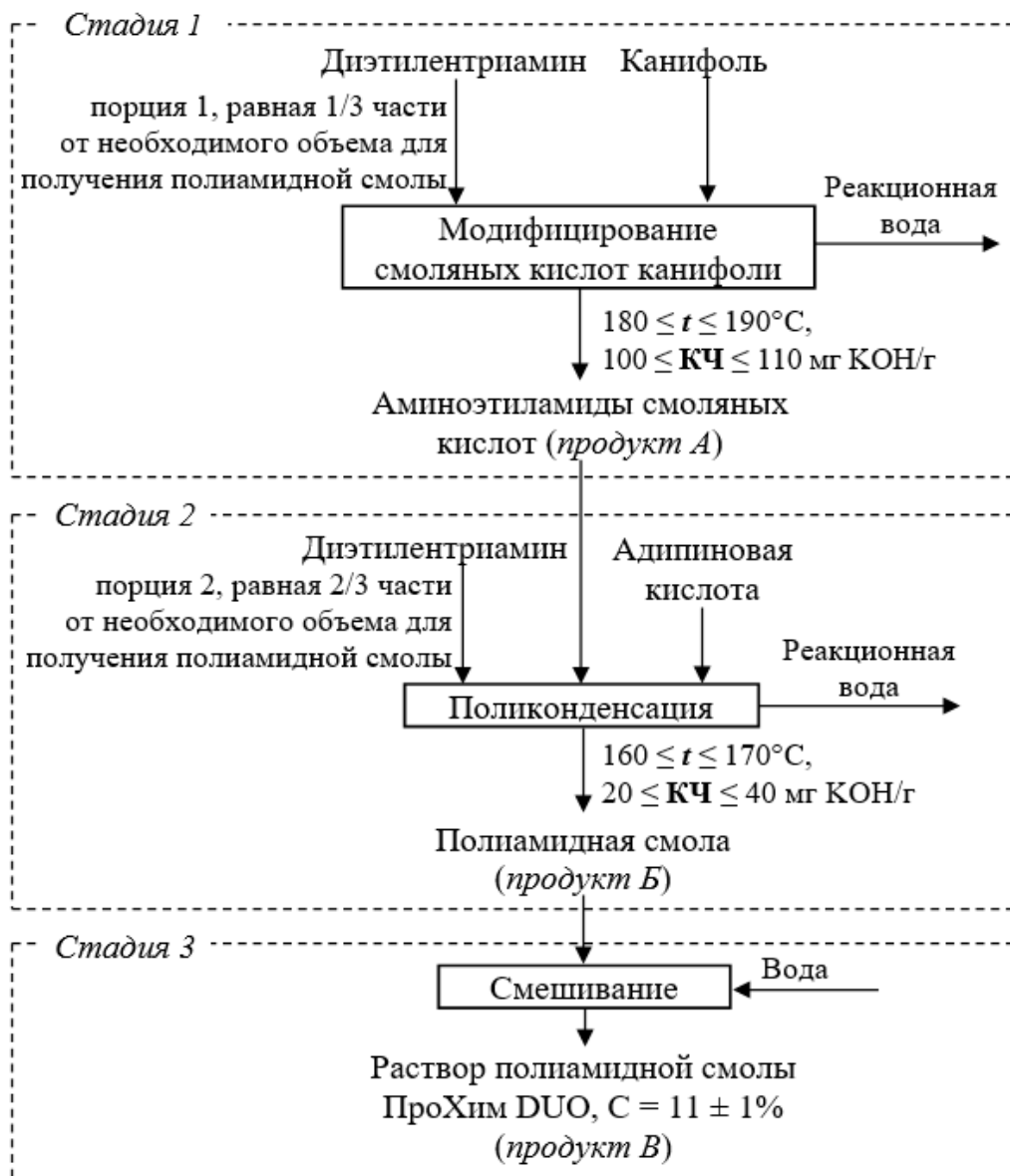


ЦСБХ – целлюлоза сульфатная беленая хвойная

ЦСНХ – целлюлоза сульфатная небеленая хвойная

ЦСБЛ – целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород

Технология полиамидной смолы



Характеристики полиамидной смолы

Молекулярная масса (в г/моль):

- среднечисловая (M_n) – 273,47;
 - среднемассовая (M_w) – 13469;
 - среднеседиментационная – 25342.
- Индекс полидисперсности – 49,25.
Степень неоднородности – 48,25.
Молекулярная масса основной
фракции смолы (50%) – 20000.
Среднемассовая – 17000–23000.

Термическая стабильность

от 20 до 280°C;

Смешиваемость с водой

неограниченная

Содержание смоляных кислот

от 5 до 25%;

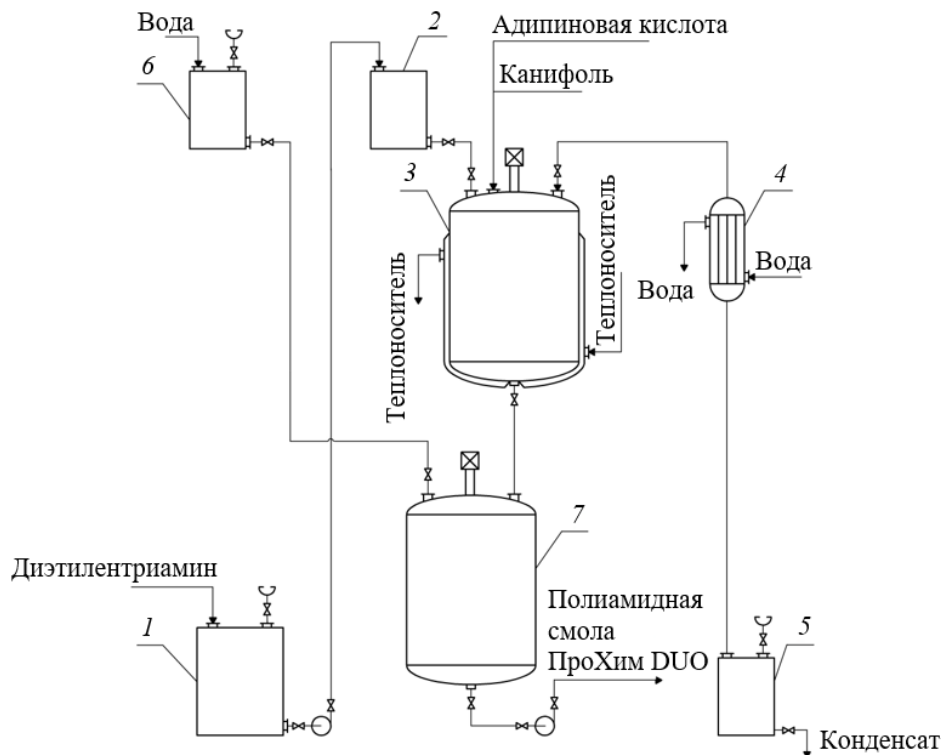
Кислотное число

не более 40 мг КОН/г

ООО «ПромХимТехнологии», г. Смолевичи, Республика Беларусь

Технологическая производства полиамидной смолы ПроХим DUO

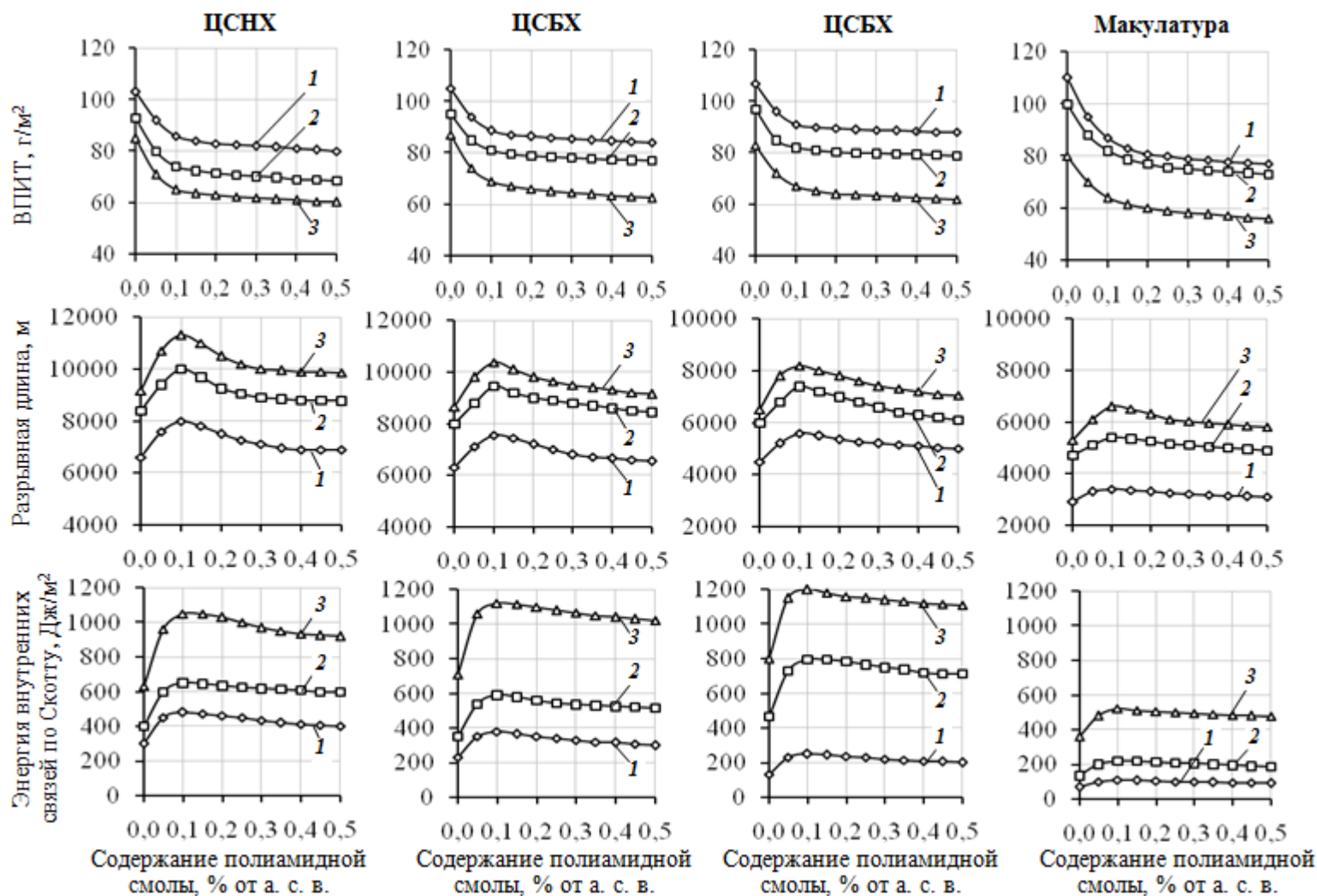
ТУ BY 1526670.005–2018



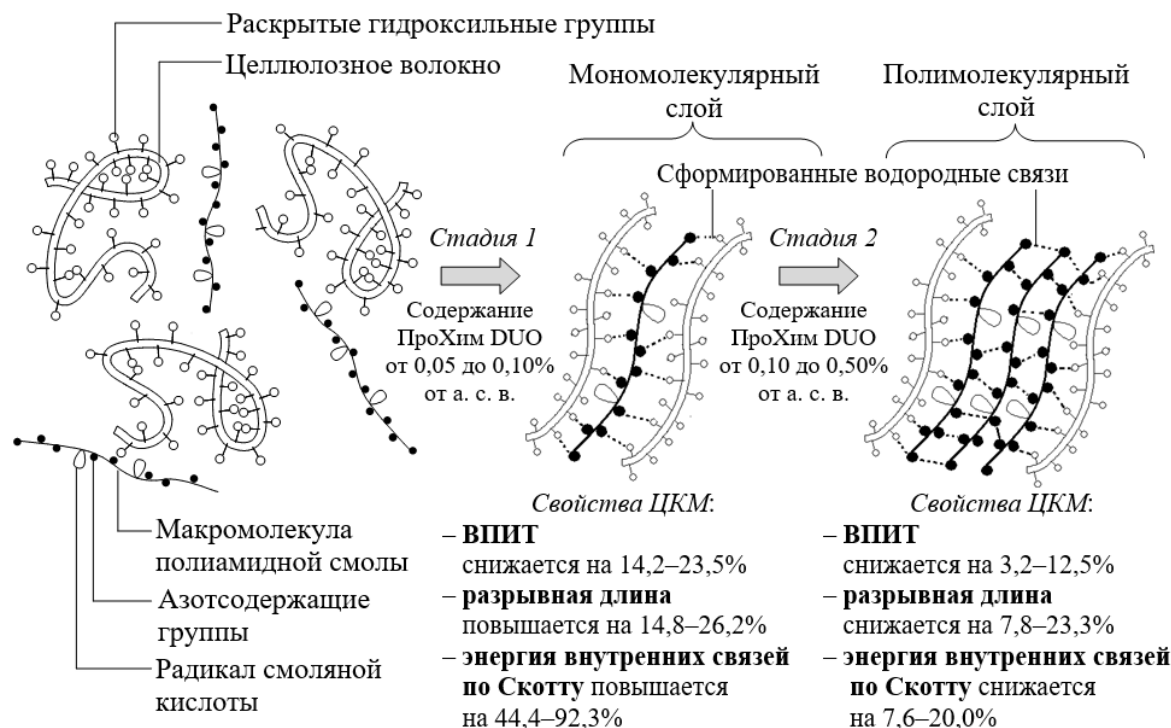
1 – емкость диэтилентриамин; 2, 6 – мерник;
3, 7 – реактор; 4 – теплообменник; 5 – емкость
для конденсата

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Раствор от желтого до светло-коричневого цвета
Содержание сухого вещества, %	10–12
Водородный показатель, pH	8,0–11,5
Динамическая вязкость при 25°C, сР, не менее	18
Кислотное число абсолютно сухого вещества, мг КОН/г, не более	40

Закономерности впитываемости при одностороннем смачивании (ВПИТ), разрывной длины и энергии внутренних связей по Скотту от содержания полиамидной смолы в бумажных массах, отличающихся видом волокнистых полуфабрикатов и степенью помола полученных из них суспензий, °ШР: 25 (кривая 1), 40 (кривая 2) и 70 (кривая 3)

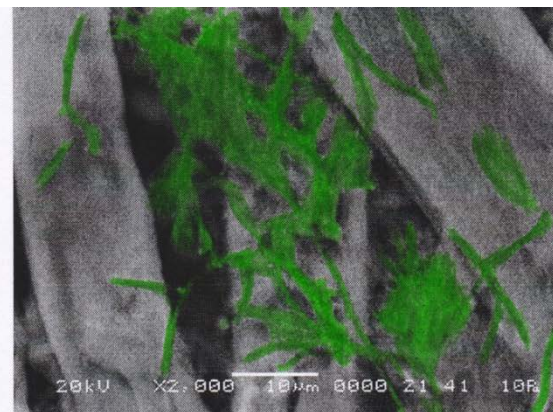
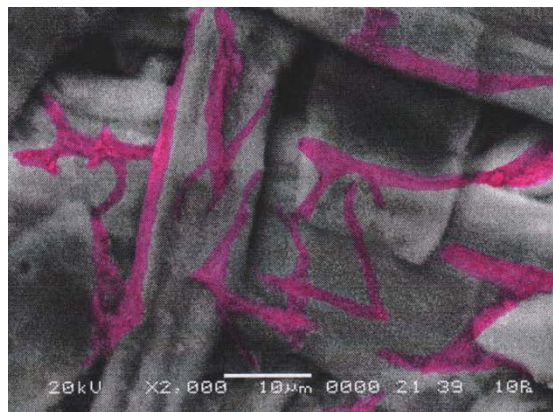


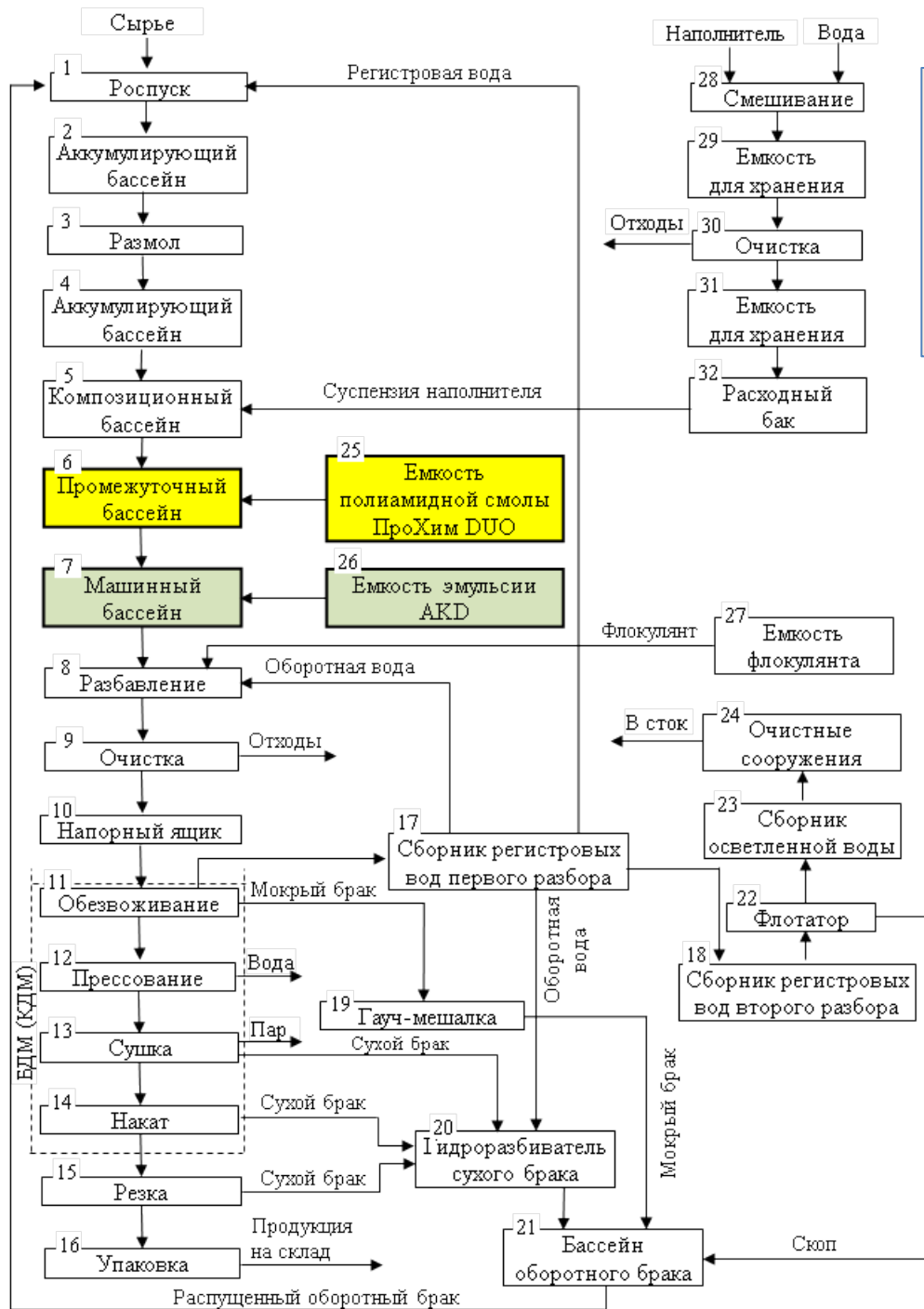
Основные стадии взаимодействия макромолекул полиамидной смолы с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон



Мономолекулярный слой

Полимолекулярный слой





**Принципиальная блок-схема
разработанной технологии получения
бумаги и картона с использованием
бинарной системы
«полиамидная смола ПроХим DUO –
эмульсия АКД»**

Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»

1. Снижен расход:

- проклеивающей эмульсии АКД на **8,2-14,4%**
- упрочняющего вещества (катионный крахмал Hi-Cat) в **4,1-7,3** раза

2. Улучшены физико-механические свойства:

- сопротивления плоскостному сжатию увеличено на 9,0–12,6%
- разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении повышено на 9%

Объем продукции - **33 358 т**

Филиал «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК»

1. Снижен расход:

- проклеивающей эмульсии АКД на **9,3–22,2%**
- упрочняющего вещества (смола Флоурез DS-Q) на **11,5–28,5%**

2. Улучшены физико-механические свойства:

- абсолютное сопротивление продавливанию увеличено на 18,1%
- прочность при растяжении в машинном направлении повышена на 17,0%

Объем продукции - **48 917 т**

ИП «Мюникс» ООО

Объем продукции - **2 598 т**

- снижено количество взвешенных веществ в напорном ящике на **25,0%**;
- уменьшено количество взвешенных веществ в регистровой воде на **36,5%**;
- снижено содержание взвешенных веществ на флотаторе Krofta в **5,5** раза;
- уменьшено ХПК оборотных вод в **2,75** раза;
- повышено удержание волокна на **45,3%** .

ОАО «Зеленоборское»

Объем продукции – **20,5 т**

Полная замена проклеивающей эмульсии АКД

Спасибо за внимание