УДК 676.12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АМИНО(МЕТ)АКРИЛАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА БУМАГИ ДЛЯ ГОФРИРОВАНИЯ*

© О.А. Казанцев, д-р хим. наук, проф. [1, 2]
А.П. Сивохин, канд. хим. наук, доц. [1]
Д.М. Каморин, асп. [1]
[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, ул. Минина, д. 24, г. Нижний Новгород, ГСП-41, Россия, 603950
E-mail: kazantsev@dfngtu.nnov.ru
[2] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, д. 23, г. Нижний Новгород, ГСП-20, Россия, 603022
E-mail: altalen@yandex.ru
В.П. Короткий, директор НТЦ «Химинвест»
НТЦ «Химинвест», Нижне-Волжская, наб., 6/1, г. Нижний Новгород, Россия, 603001
E-mail: himinvest@sandy.ru

В работе проведено сравнение эффективности использования в качестве модифицирующих добавок в бумагу для гофрирования (мет)акриловых полимеров, содержащих аммониевые группы в основных цепях или боковых фрагментах. В качестве карбоцепных полимерных добавок были использованы полученные радикальной полимеризацией сополимер акриламида и гидрохлорида N,N-диметиламино-этилметакрилата (образец КП-1, мольное соотношение звеньев 75:25) и гомополимер N,N-диметиламиноэтилметакрилата, кватернизованного диметилсульфатом (образец КП-2). Для образцов КП-1 и КП-2 по уравнению Марка–Куна–Хувинка определены средневязкостные молекулярные массы: 1 980 000 (образец КП-1) и 9 570 000 (образец КП-2). В качестве гетероцепных полимерных добавок были использованы ионеновые продукты ступенчатой полимеризации N,N-диметиламиноэтилакрилата, для них по содержанию концевых винильных групп найдены среднечисленные молекулярные массы: 10 100 (образец ГП-1) и 5 600 (образец ГП-2).

Показано, что все использованные добавки значительно улучшают прочностные характеристики бумаги – сопротивление продавливанию (СП), сопротивление излому (СИ), сопротивление разрушающему усилию при плоскостном сжатии, разрушающее усилие при сжатии кольца, сопротивление торцевому сжатию. В наибольшей степени увеличиваются показатели СП (в 2 раза) и СИ (до 6 раз). Дабавки также снижают впитываемость воды (до 2 раз). Для карбоцепных полимерных добавок увеличение катионного заряда и молекулярной массы не повышало их эффективности, при увеличении концентрации выше 0,2 % мас. (в расчете на абс. сухие волокна бумаги). Улучшение показателей качества бумаги прекращалось. Для ионенов ГП-1 и ГП-2 выявлен оптимальный интервал концентраций (0,1…0,2 % мас.), при более высоких концентрациях происходит резкое уменьшение прочностных характеристик и влагопоглощения бумаги. По более легкому растворению в воде и меньшему повышению вязкости бумажной массы безусловное преимущество имеют ионеновые добавки ГП-1 и ГП-2. Они растворяются в воде при комнатной температуре в течение 10 мин. Более высокомолекулярные полимеры КП-1 и КП-2 растворяются в воде при температуре 40…60 °С только после перемешивания не менее 3 ч.

Ключевые слова: полимеры амино(мет)акрилатов, добавки, бумага для гофрирования, прочностные показатели, впитываемость воды.

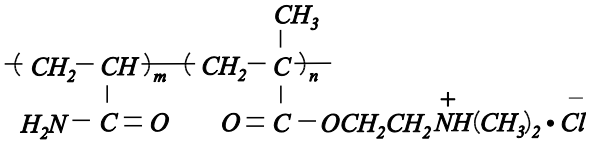
При производстве бумаги для гофрирования (флютинга), используемой в производстве тарного картона, целлюлозное сырье все больше заменяется макулатурным и другим малокачественным сырьем. При этом происходит ухудшение прочностных характеристик получаемой бумаги для гофрирования. Для улучшения качества такой бумаги предлагается оптимизировать степень размола макулатурных волокон [3], регулировать различные технологические параметры процесса [1, 7], вводить в бумажную массу химические вспомогательные вещества (ХВВ) [2, 5]. Одним из наиболее эффективных мероприятий является введение водорастворимых полимерных добавок разной природы. За рубежом в качестве

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 12-03-3170212-мол_а.

упрочняющих добавок в бумагу широко применяют катионные водорастворимые полимеры на основе аммониевых солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) или N,N-диметил-аминоэтилакрилата (ДМАЭА) [8, 9]. Известно, что из указанных мономеров можно получать как карбоцепные гомо- или сополимеры, так и гетероцепные полимеры (ионены), содержащие четвертичные аммониевые группы в основной макромолекулярной цепи.

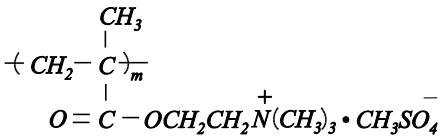
Целью нашей работы была сравнительная оценка эффективности в качестве добавок при получении бумаги для гофрирования двух карбоцепных и двух гетероцепных полимеров разного состава, полученных на основе аминоалкил(мет)акрилатов.

В качестве первого карбоцепного аммониевого полимера (КП-1) использовался сополимер акриламида и гидрохлорида ДМАЭМ, полученный радикальной сополимеризацией в водном растворе:

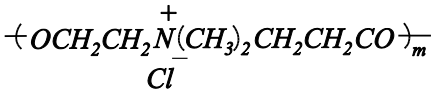


Здесь $m : n = 3 : 1$.

Вторая карбоцепная аммониевая полимерная добавка (КП-2) представляла собой гомополимер, полученный радикальной гомополимеризацией ДМАЭМ, предварительно алкилированного диметилсульфатом:



Добавки ГП-1 и ГП-2 были синтезированы ступенчатой полимеризацией ДМАЭА в присутствии хлористого водорода по методике [6]. Они представляли собой гетероцепные аммониевые олигомеры ионенового типа:



Важной характеристикой полимерных добавок, кроме их состава, является молекулярная масса. Для образцов КП-1 и КП-2 по уравнению Марка– Куна–Хувинка [4] определяли средневязкостную молекулярную массу, составившую соответственно 1 980 000 и 9 570 000. Для добавок ГП-1 и ГП-2 по содержанию концевых винильных групп находили среднечисленную молекулярную массу – 10 100 и 5 600 соответственно.

При испытании добавок КП-1, КП-2 и ГП-2 для изготовления волокнистых материалов использовали сульфатную целлюлозу высокого выхода и макулатурную массу, которые размалывали до (26 ± 2) °ШР на лабораторном ролле. Из размолотых масс составляли следующую композицию: 70 % целлюлозы и 30 % макулатурной массы. Для проклейки бумажной массы использовали канифольный клей концентрацией 16 г/л в количестве 0,4 % от массы абс. сухих (а. с.) волокон. Для осаждения клея на волокнах в массу добавляли раствор сернокислого алюминия концентрацией 10 г/л (в ед. Al_2O_3) до достижения pH 5,5…5,7.

Влияние полимерных добавок на показатели физико-механических свойств бумаги для гофрирования

Образец	Расход ХВВ, %	СП, кПа	СИ, ч.д.п.	ПС, Н	СК,	ТС,	Впитываемость, г/м^2
КП-1	0	235	60	160	140	170	17
	0,05	390	265	190	165	220	11
	0,20	400	355	200	180	235	11
	0,50	450	370	205	190	235	9

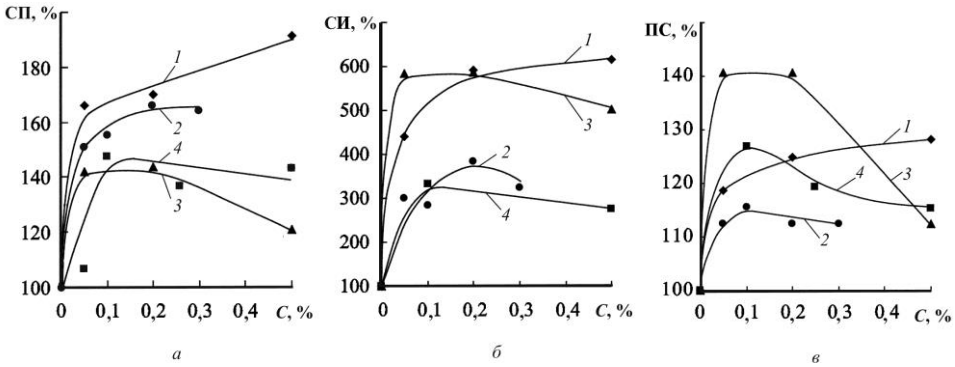
КП-2	0	235	60	160	140	170	17
	0,05	355	180	180	175	205	8
	0,10	365	170	185	165	220	9
	0,20	390	230	180	175	215	10
	0,30	385	195	180	170	210	12
ГП-1	0	310	145	160	–	–	16
	0,05	440	845	225	–	–	10
	0,20	445	850	225	–	–	11
	0,50	375	730	180	–	–	12
ГП-2	0	230	60	130	140	145	17
	0,05	245	–	-	150	155	13
	0,10	340	200	165	175	205	10
	0,25	315	–	155	185	195	11
	0,50	330	165	150	195	205	15

При использовании ГП-1 применяли смесь сульфатной целлюлозы (50 %) и тростниковой полуцеллюлозы (50 %), канифольный клей добавляли в количестве 0,5 % от массы а.с. волокон. Во всех случаях полимерные добавки вводили в проклеенную массу перед отливом в количестве 0,05…0,5 % от массы а.с. волокон в виде растворов концентрацией 0,5…1,0 %.

В ходе испытаний определяли следующие показатели физико-механических свойств бумаги для гофрирования, полученной при использовании различных расходов полимерных добавок (см. таблицу): сопротивление продавливанию (СП), сопротивление излому (СИ), сопротивление разрушающему усилию при плоскостном сжатии (ПС), разрушающее усилие при сжатии кольца (СК), сопротивление торцевому сжатию (ТС), впитываемость воды.

На рисунке в наглядной форме показано влияние концентрации полимеров на три прочностных показателя бумаги: СП, СИ, ПС. Установлено, что все полученные на основе солей амино(мет)акрилатов катионные (со)поли-меры являются эффективными добавками, значительно улучшающими прочностные характеристики бумаги для гофрирования. В наибольшей степени полимерные добавки увеличивают показатели СП (в 2 раза) и СИ (до 6 раз), а также снижают впитываемость воды (до 2 раз).

Строение полимеров оказывает существенное влияние на их эффективность. Для высокомолекулярного сополимера КП-1 все показатели заметно увеличиваются по мере возрастания количества вводимой добавки (до 0,5 % мас. от а.с. волокон). При повышении количества КП-2 от 0,2 до 0,3 % показатели практически не улучшались или даже несколько ухудшались. Таким образом, для карбоцепных добавок увеличение катионного заряда и молекулярной массы таких полимеров не повышает их эффективность.



а *б* *в*

Влияние количества полимерных добавок (*с*, % мас. от абс. сухого вещества) на степень увеличения показателей СП (*а*), СИ (*б*) и ПС (*в*): *1* – КП-1; *2* – КП-2; *3* – ГП-1; *4* – ГП-2

Для гораздо более низкомолекулярных гетероцепных олигомеров ГП-1 и ГП-2 лучшие показатели были достигнуты при дозе 0,1…0,2 %, после чего происходило резкое уменьшение прочностных характеристик и влагопоглощения бумаги. То обстоятельство, что из карбоцепных полимеров явно лучшие результаты у более низкомолекулярного КП-1, из гетероцепных – у более высокомолекулярного олигомера ГП-1, показывает, что имеются интервалы оптимальных значений молекулярной массы как для карбоцепных, так и для гетероцепных аммониевых полимерных добавок.

Еще одним важным параметром при рассмотрении преимуществ и недостатков полимерных добавок является их растворимость в воде и степень повышения вязкости бумажной массы. Безусловное преимущество имеют олигомерные соли (ГП-1, ГП-2), поскольку они очень легко растворяются в воде при комнатной температуре. Сополимерная добавка КП-1 для полного растворения в воде требует перемешивания в течение нескольких часов. Наиболее высокомолекулярный полимер КП-2 растворяется в воде только после многочасового перемешивания при температуре 40…60 °С. При этом олигомерные соли практически не повышают вязкость бумажной массы, в то время как для сополимера КП-1 и, особенно, для гомополимера КП-2 вязкость значительно возрастает, что повышает вероятность забивки сеток при отливе.

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность аммониевых полимеров на основе N,N-диметиламино-этил(мет)акрилата в качестве добавок, повышающих качество бумаги для гофрирования. С учетом технологичности применения (легкая растворимость в воде, низкая вязкость бумажной массы) и повышенной эффективности при низких количествах добавок (0,1…0,2 %) наиболее предпочтительными являются полимеры ионеновой структуры ГП-1 и ГП-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние композиции по волокну и технологических параметров на характеристики бумаги для гофрирования / И.В. Лавров, Ю.В. Севастьянова, В.И. Комаров, Д.А. Дулькин // Лесн. журн. 2011. № 5. С. 89–93. (Изв. высш. учеб. заведений).

2. *Жирнова Г.Н.* Улучшение качества бумаги для гофрирования введением в ее состав химических вспомогательных веществ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1988. 16 с.

3. *Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина И.В*. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70…100 % макулатуры: роль размола // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. № 9/10. С. 34–37.

4. Полиакриламидные флокулянты / В.А Мягченков., А.А. Баран, Е.А Бектуров., Г.В. Булидорова. Казань: КГТУ, 1998. 288 с.

5. *Стрекаловский В.А., Стрекаловская Л.Т., Лапин В.В*. Опыт использования катионного крахмала при производстве бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 100 % макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. № 7/8. С. 22–26.

6. Ступенчатая полимеризация N,N-диметиламиноэтилакрилата / Е.Н. Зильберман, О.А. Казанцев, В.Н. Салов, В.П. Лебедев, А.Ю. Атопшев // Высокомолекул. соед. 1988. Т. 30Б, № 7. С. 485–487.

7. *Южанинова Л.А*. Повышение качества бумаги для гофрирования из макулатуры: дис. ... канд. техн. наук. Архангельск, 2008. 160 с.

8. Pat. EP 0805234. Improved Papermaking Process / Nagarajan R., Wong S.J.B. 1997.

9. *Park, Eung Won*. KR 2006115214. 2006.

Поступила 06.02.13

Water-Soluble Polymers Based on Amino(Meth)Acrylates as Additives for Improving the Quality of Paper for Corrugating

***O.A. Kazantsev, Doctor of Chemistry, Professor*[1, 2]**
***A.P. Sivokhin, Candidate of Chemistry, Associate Professor*[1]**
***D.M. Kamorin, Postgraduate Student*[1]**

[1] Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Minina, 24,
603950 Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: kazantsev@dfngtu.nnov.ru
[2] Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Prospekt Gagarina, 23, GSP-20, 603022
Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: altalen@yandex.ru

V.P. Korotky, Director of the Science and Technology Center "Himinvest"
Science and Technology Center "Himinvest", Nizhne-Volzhskaya naberezhnaya, 6/1,
603001 Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: himinvest@sandy.ru

The authors compared the efficiency of (meth)acrylic polymers containing ammonium groups in the main chain or side fragments as modifying additives for the paper for corrugating. As carbon-chain polymer additives we used the copolymer of acrylamide and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate hydrochloride (75:25, sample CP-1) and the homopolymer of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with dimethyl sulfate (sample CP-2), obtained by radical polymerization. For the samples CP-1 and CP-2, the average molecular weight (MW) determined using the Mark-Houwink equation was 1980000 and 9570000 respectively. Products of stepwise polymerization of N,N-dimethy-laminoethylacrylate were used as heterochain polymer additives; their MWs were 10,100 for the sample GP-1 and 5,600 for the sample GP-2 (MWs were determined by the content of terminal vinyl groups).

All the additives significantly improve strength properties of paper: bursting strength (BS), fracture strength (FS), flat crush resistance, ring crush resistance, and edgewise compression strength. The following parameters increased the most: BS (two times), FS (up to six times); water absorption reduced (up to two times). The effect of the cation charge and MW on the efficiency of the carbon-chain polymer additives was found in solutions with concentration up to 0.2 % of the weight (based on absolutely dry paper fibers), while in more concentrated solutions this effect was absent. For the ionenes GP-1 and GP-2, the optimal concentration range was 0.1–0.2 % of the weight. At higher concentrations, there was a sharp decrease in strength and water absorption properties of the paper. Due to higher water solubility and lower viscosity of pulp, the ionen additives GP-1 and GP-2 have a clear advantage. They need only 10 min to dissolve in the water at room temperature. The more high-molecular polymers CP-1 and CP-2 dissolve only upon being stirred for 3 hours or more at the temperature of 40–60 °C.

Keywords: (meth)acrylate-containing amino polymers, additives, paper for corrugating, strength properties, moisture absorption.

REFERENCES

1. Lavrov I.V., Sevast'yanova Yu.V., Komarov V.I., Dul'kin D.A. Vliyanie kompozitsii po voloknu i tekhnologicheskikh parametrov na kharakteristiki bumagi dlya gofrirovaniya [The Influence of Fiber Composition and Technological Parameters on Characteristics of Paper for Corrugating]. *Lesnoy zhurnal*, 2011, no. 5, pp. 89–93.

2. Zhirnova G.N. *Uluchshenie kachestva bumagi dlya gofrirovaniya vvedeniem v ee sostav khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv*: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk [Improving the Quality of Paper for Corrugating by Introducing Chemical Auxiliaries into Its Composition: Cand. Tech. Sci. Diss. Abs.]. Leningrad, 1988. 16 p.

3. Lapin V.V., Smolyakov A.I., Kudrina I.V. Problema prochnostnykh svoystv bumagi dlya gofrirovaniya i kartona dlya ploskikh sloev iz 70–100 % makulatury: rol' razmola [Strength Properties of Paper for Corrugating and Linerboard Made of 70–100 % Recycled Paper: The Role of Grinding]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2002, no. 9/10, pp. 34–37.

4. Myagchenkov V.A., Baran A.A., Bekturov E.A., Bulidorova G.V. *Poliakril-amidnye flokulyanty* [Polyacrylamide Flocculants]. Kazan, 1998. 288 p.

5. Strekalovskiy V.A., Strekalovskaya L.T., Lapin V.V. Opyt ispol'zovaniya kationnogo krakhmala pri proizvodstve bumagi dlya gofrirovaniya i kartona dlya ploskikh sloev iz 100% makulatury [The Use of Cationic Starch in Production of Paper for Corrugating and Linerboard Made of 100 % Recycled Paper]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2002, no. 7/8, pp. 22–26.

6. Zil'berman E.N., Kazantsev O.A., Salov V.N., et al. Stupenchataya polimerizatsiya N,N-dimetilaminoetilakrilata [Stepwise Polymerization of N,N-dimethylaminoethyl]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1988, vol. 30B, no. 7, pp. 485–487.

7. Yuzhaninova L.A. *Povyshenie kachestva bumagi dlya gofrirovaniya iz makulatury*: dis. ... kand. tekhn. nauk [Improving the Quality of Paper for Corrugating Made of Recycled Paper: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Arkhangelsk, 2008. 160 p.

8. *Nagarajan R., Wong S.J.B. Improved Papermaking Process*. Patent EP 0805234. 1997.

9. Park, Eung Won. KR 2006115214.2006.