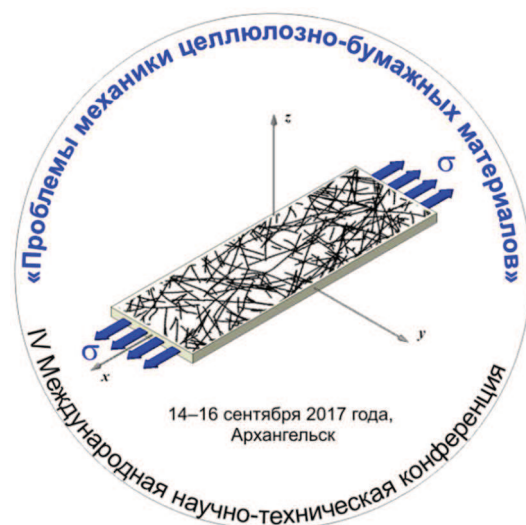




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



## МАТЕРИАЛЫ IV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

14–16 сентября 2017 г.

Архангельск  
2017

УДК 676.017  
ББК 35.77  
П 78

Составитель – **Я.В. Казаков**

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований (проект № 17-08-20431\17)*

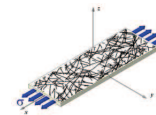
П 78        **Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов:**  
материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти про-  
фессора В.И. Комарова (Архангельск, 14–16 сентября 2017 г.) /  
Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск:  
САФУ, 2017. – 377 с.  
ISBN 978-5-261-01259

Представлены материалы докладов по фундаментальным и  
прикладным исследованиям в области механики целлюлозно-  
бумажных материалов по следующим направлениям: физические  
основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-  
бумажных материалов; новые технологические решения для повы-  
шения уровня механических свойств технической целлюлозы, бума-  
ги и картона; перспективы развития ресурсосберегающих способов  
получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья; нанотех-  
нологии в получении новых видов целлюлозы и бумагоподобных  
материалов.

УДК 676.017  
ББК 35.77

ISBN 978-5-261-01259

© Северный (Арктический)  
федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, 2017



## ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУМАГИ ИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА

**Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная**

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь*

*В работе рассматривается влияние химических добавок, обеспечивающих повышение физико-механических свойств макулатурных видов бумаги. Увеличение прочности бумаги достигается путем разработки рецептуры и условий модификации карбамидоформальдегидных олигомеров.*

## IMPROVEMENT OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PAPER FROM SECONDARY FIBER

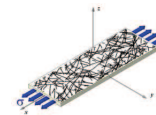
**N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik, N.V. Chernaya**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

*The work deals with the influence of chemical additives that ensure the increase in the physical and mechanical properties of waste paper. Increase in the strength of paper is achieved by developing a formulation and conditions for the modification of urea-formaldehyde oligomers.*

Применение карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) для повышения физико-механических свойств бумаги известно давно [1]. Важными преимуществами данных олигомеров по сравнению с другими синтетическими соединениями являются высокая скорость отверждения, низкая вязкость при высокой концентрации, стабильность при хранении, бесцветность, невысокая стоимость и богатая сырьевая база. В то же время основным сдерживающим фактором применения данного класса аминоальдегидных соединений в технологии бумаги является наличие свободного формальдегида, ограниченная растворимость в воде, а также малая гибкость и наличие значительного количества водородных связей в макромолекулах отвержденных олигомеров, обуславливающих их хрупкость и пониженную эластичность.

Перспективу применения карбамидоформальдегидных олигомеров в композиции бумаги из вторичного волокна расширяют методы химической модификации, позволяющие получать продукты, отличающиеся высокими связующими свойствами, водорастворимостью и низким содержанием свободного формальдегида.



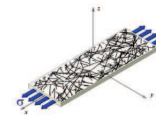
Важной задачей при химической модификации продуктов на основе карбаминоформальдегидных олигомеров является выбор модифицирующего агента, обусловленный его химической природой, способностью вступать в реакцию химического взаимодействия с КФО, водорастворимостью, нетоксичностью и доступностью сырьевой базы. Однако анализ известных способов [2–4] модификации карбаминоформальдегидных олигомеров меламинам, алифатическими и циклоалифатическими аминоспиртами, лигнином и его производными, солями полифункциональных кислот и др. свидетельствует, что проблема снижения токсичности и повышения растворимости таких продуктов остается до настоящего времени нерешенной. Многие из разработанных способов и технологий, либо являются сложными в технологическом исполнении, либо приводят к существенному ухудшению физико-механических свойств материалов на их основе, и наконец, являются дорогостоящими [4].

В качестве исходного компонента для синтеза модифицированных карбаминоформальдегидных олигомеров использован карбаминоформальдегидный концентрат (ТУ 2181-032-00203803–2003), представляющего собой водный раствор формальдегида и карбамида, содержащий  $60,0 \pm 0,5$  % формальдегида и  $25,0 \pm 0,5$  % карбамида. Модификация олигомеров осуществлялась на последней стадии синтеза после завершения процесса доконденсации смолы. В качестве модифицирующего агента использовано водорастворимое соединение  $\epsilon$ -капролактама.

Основными варьируемыми факторами процесса, определяющими состав, строение и свойства получаемых продуктов, являются количественное соотношение карбамида и формальдегида, температура и продолжительность отдельных стадий, pH реакционной смеси.

Синтез карбаминоформальдегидных олигомеров осуществляли при постоянном мольном соотношении «карбамид : формальдегид» 1 : 2. Количественное соотношение «карбамид :  $\epsilon$ -капролактама» варьировали в диапазоне от 1 : 0 (немодифицированная смола) до 1 : 0,5.

Полученные образцы модифицированных КФО представляли собой прозрачный или мутно-белый продукт с массовой долей сухого остатка 58–62 % и pH 7,8–8,1. Увеличение содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции олигомеров приводит к снижению вязкости (по ВЗ–4) полученных продуктов от 34 до 20–21 с, повышению смешиваемости с водой в соотношении по объему до 1 : 500 и снижению содержания свободного формаль-



дегида от 0,85 до 0,43 % масс. при увеличении количественного соотношения модификатора от 1 : 0,33 до 1 : 0,5.

Карбамидоформальдегидные олигомеры относятся к терморезактивным полимерам, отверждение которых происходит за счет свободных метилольных групп, что по существу является завершением процесса поликонденсации с постепенным повышением степени полимеризации до образования нерастворимого и неплавкого полимера с пространственной структурой. Количественной мерой оценки густоты пространственной сетки полимеров является способность отвержденных пленок к набуханию в воде [5]. Методика основана оценке изменения массы образцов пленок карбамидоформальдегидных смол (КФС), отвержденных при температуре 135 °С, погруженных в дистиллированную воду при температуре  $23 \pm 2$  °С, с последующим расчетом степени набухания исследуемых образцов.

Получено, что с увеличением количественного соотношения «карбамид :  $\epsilon$ -капролактан» в композиции модифицированных олигомеров равновесная степень набухания исследуемых образцов смол уменьшается. Так установлено, что равновесная степень набухания пленки КФС, модифицированной при соотношении «карбамид :  $\epsilon$ -капролактан» 1 : 0,5 ниже степени набухания немодифицированного образца на 35 % (рис. 1), что свидетельствует о повышении густоты пространственной сетки за счет образования дополнительных связей функциональных карбоксильных и аминных групп гидролизованной молекулы  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты в полученных продуктах.

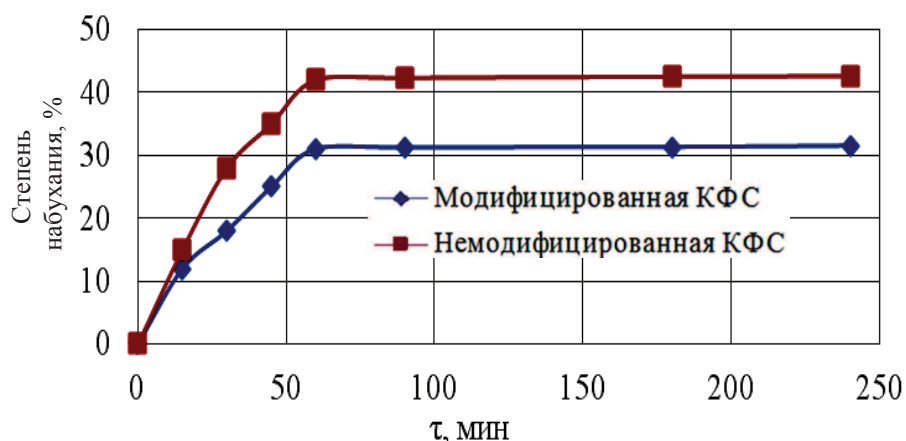
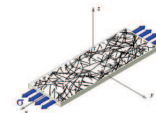


Рис. 1. Зависимость степени набухания отвержденных пленок КФС от времени

О повышении густоты пространственной сетки отвержденных КФС при модификации свидетельствуют также результаты дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализа



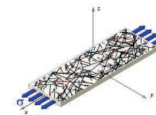
с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1 HT/319 METTLER TOLEDO Instruments. Выполненный по методу Бройдо [6] расчет величины энергии активации термоокислительной деструкции исследуемых модифицированных продуктов указывает на повышение их термической стабильности с увеличением содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции. Установлено, что энергия активации образца КФО, модифицированного при соотношении карбамид :  $\epsilon$ -капролактама 1 : 0,5 выше в 1,9 раз, чем у немодифицированного образца и составляет 43 кДж/моль.

Изменение физико-химических свойств модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров, а также увеличение густоты пространственной сетки отвержденных смол позволяют прогнозировать увеличение физико-механических свойств бумаги из вторичного волокна. Для подтверждения этого были получены образцы бумаги массой 80 г/м<sup>2</sup>, изготовленные из 100 % макулатуры марки МС-5Б со степенью помола 40 °ШР. Изготовление образцов бумаги осуществлялось на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Германия) в соответствии со стандартной методикой. Испытание образцов бумаги выполнено на оборудовании фирмы «Lorentzen & Wettre», (Швеция) (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические показатели образцов бумаги в зависимости от содержания КФО в композиции бумажной массы

Наименование показателя	Модифицированный КФО				Немодифицированный КФО		
	Значения показателей в зависимости от состава КФО при его содержании в композиции бумажных масс, % от а.с.в.						
	0	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	68,1	73,3	73,5	78,4	64,7	66,5	66,0
Поглощение энергии при разрыве, Дж/м <sup>2</sup>	49,2	52,2	60,0	70,0	43,8	42,2	42,8
Сопротивлению сжатию, Н·м/кг	25,8	30,2	30,3	31,4	26,7	26,1	25,0
Разрывная длина, м	6245	6370	6555	6860	6310	6250	5950

Как видно из представленных данных (табл. 1), с увеличением содержания модифицированного КФО от 0,5 до 1,5% от а.с.в. наблюдается увеличение физико-механических свойств образцов бумаги. Так установлено повышение разрушающего усилия в сухом состоянии на 15 %, поглощения энергии при разрыве на 42 %, сопротивления сжатию на 22 %,



разрывной длины на 10 %. Полученные данные показывают, что при сушке образцов бумаги модифицированные олигомеры отверждаются с образованием «сшитой» пространственной структуры, повышая, таким образом, прочность бумаги.

Таким образом, модификация карбамидоформальдегидных олигомеров  $\epsilon$ -капролактамом способствует снижению содержания свободного формальдегида и повышению смешиваемости с водой полученных продуктов. С увеличением содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции КФО снижается равновесная степень набухания и повышается термическая стабильность модифицированных продуктов за счет образования пространственной сетки повышенной густоты на стадии отверждения полимера в процессе сушки бумаги, что позволяет повысить поглощение энергии при разрыве образцов бумаги от 49,2 до 70,0 Дж/м<sup>2</sup>, разрывную длину до 6860 м и сопротивление сжатию до 31,4 Н·м/кг.

#### Список литературы

1. Фляте Д. М. Свойства бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 648 с.
2. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. М.: Лесн. пром-ть, 1987. 288 с.
3. Ковернинский И.Н. Влияние растворения в воде на свойства карбамидных олигомеров // Химия древесины, 1990. С. 91–96.
4. Перминова Д.А., Князева С.Л., Князев А.С. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров производными глиоксаля для снижения токсичности древесных плит на их основе // Сб. науч. тр., Томск, 2013. С. 416–418.
5. Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Щербина Е.И. Химия и физика полимеров: Лабораторный практикум по одноименному курсу для студентов спец. 25.06. Мн.: БГТУ, 1993. 29 с.
6. Broido, A. (1969). A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido // J. Polymer. Sci. Part A2. 7(10), P. 1761–1773.