

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа.— М.: Наука, 1973.— С. 639—643. [2]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть,— 1980.— 248 с. [3]. Терентьев О. А., Смирнова Э. А. Комплексная реологическая характеристика волокнистых суспензий // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 87—91.— (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 1 ноября 1989 г.

УДК 678.652 : 676.6

## КРАХМАЛОКАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КЛЕЙ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ

И. Н. КОВЕРНИНСКИЙ, В. И. АЗАРОВ, Н. П. МАШУТА,  
А. А. БОНДАРЬ

Московский лесотехнический институт  
Советский целлюлозно-бумажный завод

Расширение применения вспомогательных химических материалов в бумажном и картонном производстве позволит успешно решить многие задачи отрасли и в том числе улучшить качество бумаги для печати. В этом отношении хорошо зарекомендовал себя метод поверхностной проклейки, позволяющий активно и эффективно управлять механической и поверхностной прочностью, гидрофобностью, оптическими и печатными свойствами. Ограниченность ассортимента химических материалов для поверхностной проклейки, главным образом крахмала и его модификаций, снижает возможность проклейки. Поиск и разработка новых материалов, целенаправленно и эффективно повышающих требуемые показатели бумажно-картонной продукции,— важная задача. Сопоставляя технологические, экономические и экологические аспекты применения карбамидоформальдегидных олигомеров в мебельном и бумажно-картонном производствах, авторы на их основе создали клей для поверхностной проклейки бумаги, конкурентноспособный с крахмалопродуктами, натрийкарбоксиметилцеллюлозой, поливиниловым спиртом и другими дефицитными дорогостоящими материалами.

Преимущества карбамидоформальдегидных олигомеров: высокая адгезия к целлюлозным материалам, легкость химической и физической модификации, повышенная прочность и водостойкость покрытия в отвержденном состоянии, недефицитность и низкая стоимость. Поэтому клей на основе таких олигомеров, на наш взгляд, позволяет полностью или в подавляющей массе высвободить крахмалопродукты и им подобные пищевые, а также дефицитные и дорогостоящие материалы для целей поверхностной проклейки. Кроме того, клей позволяет придать большую прочность поверхности бумаги с повышенной стойкостью к выщипыванию и действию влаги, улучшить печатные свойства, повысить содержание минерального наполнителя в бумаге и снизить ее себестоимость.

Неустойчивость водных растворов мочевиноформальдегидных олигомеров в интервале концентраций (являющемся рабочим при поверхностной проклейке бумаги) 5—15 %, повышенная жесткость отвержденных продуктов, хрупкость проклеенной бумаги и наличие в воздухе рабочих зон свободного формальдегида — главные отрицательные факторы, ограничивающие использование обычных, широко применяемых в деревообработке олигомеров в бумажно-картонном производстве. На решение задачи снижения отрицательных свойств олигомеров до приемлемого уровня был направлен комплекс исследований по разработке целевого клевого состава.

В качестве основы клея был выбран промышленный малотоксичный карбамидоформальдегидный олигомер марки КФ-МТ с содержанием свободного формальдегида 0,3 %. Характерно, что олигомер КФ-МТ, кроме производства древесностружечных плит и фанеры, можно использовать для склеивания бумаги и укрепления грунтов (ГОСТ 14231—78), т. е. он разрешен для бумажного производства.

Как известно [2, 3], модификация олигомеров — наиболее действенный способ изменения их свойств, поэтому метод физико-химической модификации использован авторами при разработке клеевого состава. Способность олигомеров в определенных условиях отверждаться лежит в основе использования их в качестве связующего материала. Известно [1], что немодифицированные олигомеры при отверждении образуют непрочные и низколабильные полимеры. Объясняется это высокой степенью разветвления макромолекул и относительно малым количеством поперечных сшивок в твердом полимерном состоянии, низкой водостойкостью амидных связей и высокой гидрофильностью полимера за счет большого остаточного содержания свободных метилольных групп в нем. Кроме того, малая гидротермическая стабильность иминометиленовых связей способствует выделению свободного формальдегида из готовых изделий. Увеличить плотность поперечных связей между макромолекулами в полимерах можно добавлением в олигомер модификаторов, содержащих функциональные группы и активно взаимодействующих с метилольными, амино- и иминогруппами олигомерных молекул в процессе отверждения.

В качестве такого модификатора мочевиноформальдегидного олигомера исследован крахмал в сочетании с натриевой солью метиленабиснафталинсульфокислоты.

Природный полисахарид — крахмал состоит из полиоксиполимерных молекул линейного (амилоза) и разветвленного (амилопектин) строения. Имея гидрофильную природу, он хорошо растворяется в горячей воде с образованием клейстера. На этом свойстве основано его применение в качестве эффективного пленкообразующего вещества для поверхностной проклейки бумаги. Повышение прочности бумаги, проклеенной как с поверхности, так и в массе крахмалом, объясняется приростом сил связи в структуре в результате более прочных адгезионных межмолекулярных сил и дополнительного числа водородных связей за счет крахмала. Увеличение плотности химических связей в отвержденном мочевиноформальдегидном полимере достигалось введением в олигомер 10...30 % крахмала от массы олигомера. Одновременно повышались эластичность отвержденного продукта и термостабильность межмолекулярных связей. Указанный эффект от добавки крахмала объясняется, с одной стороны, химическим взаимодействием оксигрупп крахмала с формальдегидом и функциональными группами олигомера, а с другой, — изменением физической структуры образующегося полимера линейными макромолекулами амилозы. Протекание и завершение реакций обеспечиваются высокой температурой при контактной сушке бумаги с нанесенным на ее поверхность клеем и каталитическим действием сульфата алюминия, содержащимся в бумаге.

Преждевременное развитие реакций с крахмалом при температуре приготовления рабочего раствора клея 40...50 °С и химическая стабилизация раствора клеевого состава обеспечивались метиленабиснафталинсульфонатом. Расход стабилизатора составлял 10...30 % от массы а. с. олигомера и зависел от количества модификатора; 20 % стабилизатора от массы олигомера обеспечивают его стабильность без модификатора. Введение крахмала от 10 до 30 % требует повышения расхода стабилизатора до 25...30 %. В процессе отработки опытной технологии приготовления рабочих растворов проклеивающей композиции получена большая стабильность разбавленных растворов.

Опытно-промышленные испытания разработанного клея проводили на Советском ЦБЗ в производстве бумаги для офсетной печати № 1, массой 100 г/м<sup>2</sup>. Была иссле-

дована эффективность клея для поверхностной проклейки бумаги с повышенным содержанием минерального наполнителя. Олигомерный клей по разработанной технологии можно приготовить в широком диапазоне концентраций от 1 до 15 % и с помощью клеевого пресса легко нанести на поверхность бумаги. Это выгодно отличает данный клей от крахмального, который без значительной деструкции макромолекул, снижающей его эффективность, невозможно использовать выше 5...6 %-й концентрации. Кроме того, ограниченно проникающие в толщу бумаги крупные молекулы крахмала при поверхностной проклейке слабо укрепляют поверхность и близлежащие слои. Это ведет к когезионному разрыву бумаги при печатании. Поверхностная прочность такой бумаги неудовлетворительная. Растворы разболтанного клея, являясь низкомолекулярными олигомерными продуктами, легче проникают в капиллярно-пористую структуру бумажного листа на большую глубину.

Последующее отверждение олигомеров «сшивает» структуру бумаги не только на поверхности, но и в глубинных слоях в единую сложную полимерную структуру. Модификатор усиливает структуру и особенно ее поверхностную пленку за счет большей концентрации в поверхностном слое. Такое взаимодействие меньше снижает пористость бумаги, чем чисто полимерная пленка крахмала, что важно для закрепления краски при печатании.

Рассмотренный механизм упрочнения бумаги подтверждается результатами исследований как лабораторных, так и промышленных. Выработанная на Советском ЦБЗ офсетная бумага отличалась высокой поверхностной прочностью и значительно меньшей пылимостью. При соответствии бумаги требованиям ГОСТ 9094—83 по всем нормируемым показателям стойкость поверхности к выщипыванию находилась в пределах 1,8—2,2 для верхней стороны листа (см. таблицу).

Физико-механические показатели бумаги с поверхностной обработкой

Показатель	Значение показателя для бумаги						
	без обработки	обработанной крахмалокарбамидоформальдегидным клеем различной концентрации, %					
		1	3	5	7	10	15
Влагопрочность, Н	10,3	11,6	13,6	15,0	15,8	16,3	17,8
Разрывная длина, м	3 150	3 500	4 000	4 400	4 500	4 750	4 700
Проклейка, мм	1,25	1,25	1,50	1,75	1,75	1,75	2,00
Стойкость поверхности к выщипыванию, м/с	1,7	1,8	1,9	2,1	2,1	2,2	2,2
Излом, ч. д. п.	23	22	27	29	17	10	9

Бумага отличалась лучшим красковосприятием, отсутствием отмаривания и значительно меньшей пылимостью. Это подтверждено при испытании бумаги в издательстве ЦК КП Латвии.

Повышение содержания минерального наполнителя с 12...14 до 18...20 % при поверхностной проклейке крахмаломочевинформальдегидным клеем сказалось в улучшении печатных свойств бумаги: улучшился ее просвет, увеличилась непрозрачность, снизилась линейная деформация в поперечном направлении. В пределах требований остались все другие показатели. Расход крахмалокарбамидоформальдегидного клея составлял 10...12 кг/т высокозольной бумаги. В случае снижения некоторых показателей проклейки, поверхностной прочности ниже установленных требований при выработке бумаги с повышенной зольностью качество обеспечивалось за счет увеличения рабочей концентрации клея. Повышенный расход крахмаломочевинформальдегидного клея на 30...40 %, к тому же значительно более дешевого, чем крахмального, компенсируется высоким качеством бумаги и дополнительно экономией дорогостоящей целлюлозы за счет дешевого минерального наполнителя.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что крахмалокарбамидоформальдегидный клей — высокоэффективный материал для поверхностной проклейки бумаги и картона.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. Азаров В. И., Цветков В. Е. Технология связующих и полимерных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1985.— 216 с. [2]. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты.— М.: Химия, 1973.— 344 с. [3]. Технология пластических масс / Под ред. акад. В. В. Коршака.— М.: Химия, 1985.— 560 с.

Поступила 13 октября 1989 г.

УДК 630\*863.5

### ПОВЫШЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ ГИДРОЛИЗАТОВ ДРЕВЕСИНЫ ВНЕСЕНИЕМ АЗОТНОКИСЛЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ НА СТАДИИ ИНВЕРСИИ

Е. П. ШИШАКОВ, В. М. ШКУТ, Т. В. ЦЫКУНОВА,  
О. И. ФЕДОРОВА, О. М. ШЕВЧУК, В. Г. НАЗАРЕВИЧ

Белорусский технологический институт  
Речицкий опытно-промышленный гидролизный завод

Данная работа является продолжением исследований, связанных с разработкой технологии облагораживания гидролизных сред. Выполненные ранее исследования показали, что внесение азотнокислых и комплексных солей на стадии инверсии гидролизата увеличивает скорость гидролиза олигосахаридов и декстринов, вызывает окисление лигноуミノновых веществ, не разрушая сахара, уменьшает количество шламовых осадков, образующихся при подготовке гидролизата к его последующей биохимической переработке.

В настоящей статье представлены результаты исследований биологической доброкачественности полученных таким образом гидролизатов.

Параллельно проводили контрольные опыты по выращиванию дрожжей на гидролизатах, полученных и подготовленных по промышленной технологии. Процесс ферментации осуществляли в периодических условиях на качалке «Ерап-357» или в непрерывных условиях на лабораторных ферментерах объемом 3 и 10 дм<sup>3</sup>. В качестве продуцентов использовали основные производственные культуры дрожжей и их ассоциации. Физиологическое состояние культур определяли микроскопированием.

Исследования показали, что внесение солей на стадии инверсии гидролизата способствует повышению активности дрожжей: сокращается продолжительность лаг-фазы, быстрее происходит накопление биомассы и выход на стационарную фазу развития. В частности (рис. 1), при дозировке азотнокислого аммония 4 г/дм<sup>3</sup> продолжительность лаг-фазы у дрожжей *Candida scottii* сокращается по сравнению с контрольным опытом от 4,5 до 1,5 ч, а продолжительность выхода на стационарную фазу — от 14 до 10 ч. При дальнейшем культивировании наступает истощение и отмирание культуры и концентрация биомассы снижается. При этом, чем активнее идет накопление биомассы, тем быстрее происходит ее отмирание.

Существенное влияние на показатели процесса оказывает количество вносимых солей. При дозировке азотнокислого аммония в количестве 4 г/дм<sup>3</sup> гидролизата (рис. 2) экономический коэффициент возрастает по сравнению с контрольным опытом от 0,542 до 0,670. Дальнейшее повышение расхода соли до 6 г/дм<sup>3</sup> приводит к снижению эконо-