

УДК 678.652:676.6

И.Н.Ковернинский, В.И.Азаров, Н.П.Машута
(Московский лесотехнический институт)

ПРОКЛЕИВАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА БАЗЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА И НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Особенность достигнутого и грядущего этапов развития бумажной индустрии – это расширяющееся использование целлюлозы из менее качественного хвойного сырья и низкопрочных волокон: лиственной целлюлозы, древесной и макулатурной масс. В этих условиях остро встает проблема сохранения на требуемом уровне эксплуатационных свойств бумаги и картона, в первую очередь, структурно-механических, капиллярных и печатных.

Реальным направлением в улучшении указанных свойств является поверхностная проклейка, а ее эффективность в каждом конкретном случае определяется наличием проклеивающих материалов. Однако до настоящего времени выбор проклеивающих материалов в нашей стране ограничивается в основном крахмалом, его модификациями и натрийкарбоксиметилцеллюлозой. Учитывая, что крахмалопродукты получают из пищевого сырья и ожидать расширения их использования в развивающейся бумажной индустрии бесперспективно, поиск и разработка новых химических материалов для поверхностной проклейки, в том числе и полноценных заменителей крахмалопродуктов, являются важными задачами.

Наиболее перспективными для поверхностной обработки, по нашему мнению, являются карбамидоформальдегидные олигомеры. Высокие адгезионные свойства и хорошая водорастворимость, простота синтеза, возможность модификации, недефицитность и низкая стоимость – основные достоинства таких олигомеров. С другой стороны, наличие и выделение свободного формальдегида, низкая стабильность разбавленных растворов и хрупкость в отвержденном состоянии – недостатки оли-

гомеров и полимеров, устранение которых выполнялось комплексно в процессе исследований по созданию проклеивающей композиции.

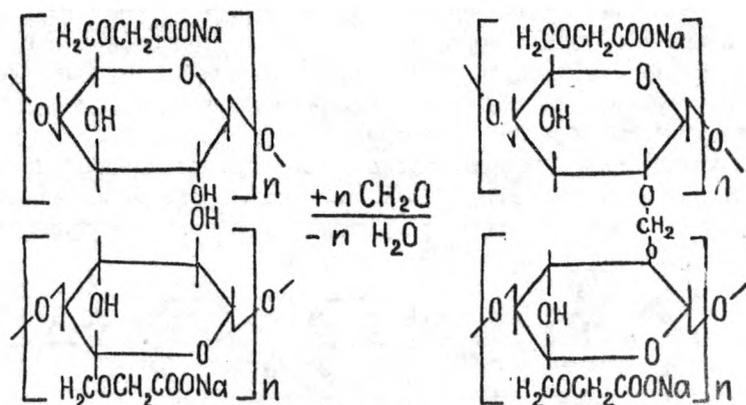
В качестве базового материала проклеивающей композиции исследовался промышленный карбаминоформальдегидный олигомер марки КФ-МГ. Модификация его осуществлялась натрий-карбоксиметилцеллюлозой. Стабильность раствора композиции до необходимого уровня повышалась с введением метиленабисфталинсульфоната. Сочетание названных компонентов практически устраняет недостатки олигомеров и образует композицию, пригодную для поверхностной проклейки бумаги и картона.

Выбор компонентов композиции выполнялся с учетом свойств отдельных составляющих и особенностей технологических стадий производственного процесса изготовления бумаги и картона. Особое внимание было обращено на содержание свободного формальдегида в исходном карбаминоформальдегидном олигомере при выборе базового материала композиции. Учитывая, что свободный формальдегид выделяется на стадиях приготовления композиции и ее нанесения на поверхность бумажно-картонных листов, выбрали олигомер КФ-МГ с наиболее низким содержанием свободного формальдегида (0,3%).

Натрийкарбоксиметилцеллюлоза выполняет несколько функций: снижает содержание свободного формальдегида как в исходной композиции, так и в готовой продукции, повышает эластичность отвержденной пленки на поверхности целлюлозного материала, упрочняет структуру пленки и связь пленки с целлюлозной подложкой.

Роль стабилизатора заключается в блокировке функциональных групп олигомера и предотвращении химической реакции между свободным формальдегидом и натрийкарбоксиметилцеллюлозой до нанесения композиции на поверхность листа.

Водорастворимый полиэлектролит – натрийкарбоксиметилцеллюлоза, как производное целлюлозы, одновременно является полиоксиполимером, способным легко вступать в реакцию с альдегидами и альдегидсодержащими веществами [1]. При наличии в композиции формальдегида реакцию можно представить следующей схемой:

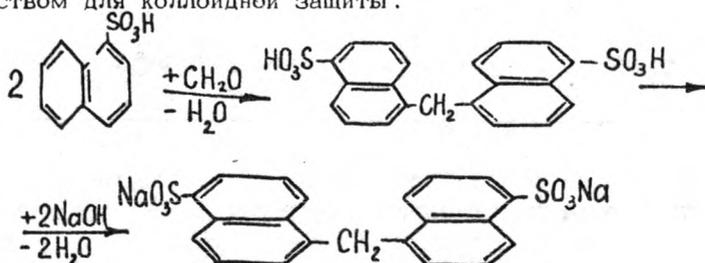


Приведенная реакция подтверждается образованием нерастворимого в воде полимера, имеющего сетчатую структуру. Как показали исследования, для перевода карбоксиметилцеллюлозы в нерастворимый полимер достаточно незначительных количеств свободного формальдегида и образовавшийся полимер сохранит полигидроксисоединения. Следует, однако, заметить, что рассмотренная реакция протекает даже при комнатной температуре.

Разбавление карбамидных олигомеров водой ведет к снижению их агрегативной устойчивости. Наблюдения за поведением растворов показали, что с течением времени происходит агрегатирование олигомерных молекул и в конечном итоге их оседания. Характерно, что этот процесс наблюдается как с ограничено, так и неограниченно растворимыми олигомерами, только в первых он выражен ярче и протекает быстрее, а во вторых для его заметного развития требуется длительный временной промежуток. Наблюдаемое поведение разбавленных растворов карбамидных олигомеров подтверждает литературные данные об их коллоидном характере [2, 3]. Рассматривая разбавленные водные растворы карбамидных олигомеров как коллоидные системы, снижение их агрегативной устойчивости во времени можно объяснить механизмом рекоагуляции легко растворимых мелких частиц.

Повышение агрегативной устойчивости в результате коллоидной защиты растворов олигомеров до технологически приемлемого уровня явилось главной задачей, определяющей принципиальную возможность их применения для поверхностной обработки бумаги и картона.

Метиленбиснафталинсульфонат, как продукт конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом, нейтрализованный щелочью, в водных растворах является высокоэффективным средством для коллоидной защиты.



Его сильно выраженное защитное действие по отношению к гидрозолям карбамидных олигомеров объясняется адсорбцией молекул стабилизатора на поверхности частиц. Кроме того, наличие в адсорбате гидрофильных ионогенных групп $-\text{SO}_3\text{H}^-$ сообщает частицам высокий ζ -потенциал и дополнительно усиливает стабилизацию растворов. Подтверждением такого механизма стабилизации служит возможность получения стабильных растворов олигомеров как при разведении олигомеров в растворе стабилизатора, так и при разведении осажденного олигомера. Стабильные растворы получаются при соотношении примерно 10:30% метиленбиснафталинсульфоната к массе абсолютно сухого олигомера.

Лабораторные исследования по созданию эффективной проклеивающей композиции на базе олигомера КФ-МТ были использованы для разработки промышленной технологии приготовления и проклейки коробочного картона "хром-эрзац немелованный" на Клайпедском ЦКК взамен применяющихся крахмала или натрийкарбоксиметилцеллюлозы.

Приготовление композиции осуществлялось на том же оборудовании, что и традиционных химикатов. Количество натрийкарбоксиметилцеллюлозы составляло 10% по отношению к количеству олигомеров. Технология приготовления композиции и подачи на клеильный пресс отличается простотой и трудностей не вызывала. Нарушений в работе картооделательной машины не наблюдалось. Расчетный расход композиции на проклейку картона составил 9,4 кг/т. Результаты опытной выработки картона представлены в таблице.

Результаты опытной выработки коробочного картона
"хром-эрац немелованный" толщиной 0,4 мм

Масса картона, г/м ²	Излом, число двойных перегибов	Белизна, ртутная лампа	Гладкость, с	Жесткость, усл. ед.	Впитываемость за 30 с, г/м ²	Прочность, %
КФ-МГ						
285	19	85,5	15	49	17/12	0,49
284	16	87,4	13	55	32/14	0,49
299	20	88,7	18	47	29/13	0,52
294	18	86,0	19	50	33/14	0,49
290	19	87,2	17	49	27/14	0,48
296	19	86,9	19	47	26/16	0,49
301	20	86,0	21	45	32/15	0,45
Na - КМЦ						
291	19	85,1	15	43	15/17	0,39
293	20	85,6	19	45	14/12	0,41

Физико-химические и механические показатели картона, проклеенного композицией на основе карбамидных олигомеров, не только не уступают показателям картона, проклеенного натрийкарбоксиметилцеллюлозой, но по жесткости, белизне, прочности покровного слоя превосходят их.

Проклеивающая композиция на основе олигомера КФ-МГ, натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na - КМЦ) и стабилизатора

по эффективности является полноценным заменителем натрий-карбоксиметилцеллюлозы и может применяться вместо нее и крахмала для изготовления картона с качеством, отвечающим требованиям ГОСТ 7933-75, изм. № 4.

Учитывая, что картон является композиционным материалом, подобным ДВП, разработанные составы на основе карбамидоформальдегидного олигомера, Na - КМЦ и стабилизатора могут успешно применяться для упрочнения и проклейки ДВП. Кроме того, они повышают пластичность клеевых соединений и усиливают водостойкость плит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шох В. Нанесение покрытий на бумагу. М.: Ростехиздат, 1962. 224 с.
2. Цфаоман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. М.: Лесная пром-сть, 1975. 83 с.
3. Вирша З., Бжезинский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 343 с.

УДК 674.815-41:630.824.834

Б.К.Иванов
(Уральский лесотехнический институт)

КАМЕРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Среди методов исследования токсичности древесных плит (ДП), описанных в работе [1], камерный заслуживает особого внимания, так как в лабораторных условиях этим методом можно наиболее полно смоделировать условия эксплуатации плит, что позволяет проводить санитарно-химические испытания материалов [2]. Измеряемая величина - концентрация формальдегида в воздухе камеры, $\text{мг}/\text{м}^3$ - может быть непосредственно соотнесена с ПДК или ДУ, и на этом осно-