

БАРБАШ В. А.<sup>1</sup>, к.х.н., доц.; ОСТАПЕНКО А. А.<sup>1</sup>, асп.; ТРАЧЕВСКИЙ В. В.<sup>2</sup>, к.х.н., с.н.с

<sup>1</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,

<sup>2</sup>Технічний центр Національної академії наук України

## ВПЛИВ СТРУКТУРИ АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА ЯКІСТЬ ПАПЕРУ ДЛЯ ГОФРУВАННЯ

*Досліджено за допомогою ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H та ІЧ-спектроскопії структуру амфотерних полімерних смол (АПС) та їхній вплив на якісні показники паперу для гофрування із макулатурної маси. Показано, що спектри ЯМР <sup>1</sup>H можна використовувати для якісної оцінки вмісту азетидинових груп. Встановлено, що спектри ЯМР <sup>13</sup>C дозволяють порівняти інтегральні інтенсивності характеристичних ліній атомів вуглецю досліджених АПС і розрахувати вміст у них азетидинових груп. Встановлено, що Ультразвук 200 із вмістом азетидинових груп 76 % забезпечує досягнення найкращої серед вивчених АПС якості паперу для гофрування.*

**Ключові слова:** амфотерна полімерна смола, вторинне волокно, азетидинова група, ІЧ-спектроскопія, папір для гофрування

© Барбаш В. А., Остапенко А. А., Трачевский В. В., 2015.

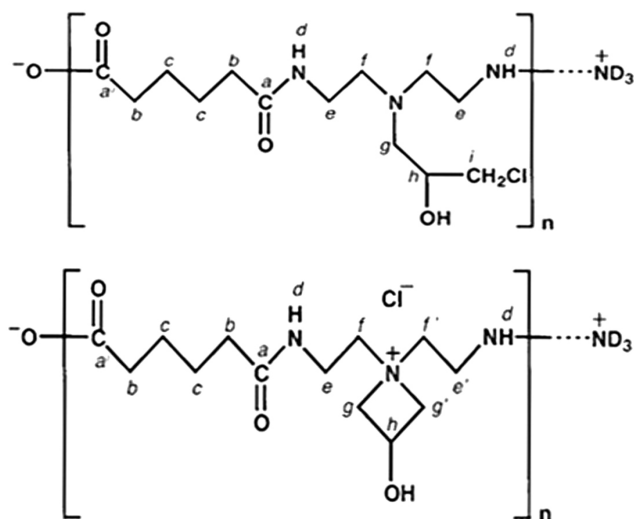
**Постановка проблеми.** Первинною сировиною для отримання простих і складних ефірів целюлози для виробництва паперу і картону є целюлоза, яку отримують в результаті хіміко-термічної обробки рослинної сировини. Процеси отримання целюлози є енергоємними і матеріалозатратними, а використання в технологічному процесі хімічних реагентів пов'язане зі зростанням навантаження на навколишнє середовище [1]. Альтернативою первинним целюлозним волокнам у забезпеченні розвитку виробництва картонно-паперової продукції і зменшення навантаження на екосистему, економії енергії та реагентів є вторинні макулатурні волокна, використання яких у світовій целюлозно-паперовій промисловості має стійку тенденцію до збільшення [2]. Волокна макулатури порівняно з первинними волокнистими напівфабрикатами характеризуються гіршими фізико-механічними показниками через незворотні структурні перетворення, що відбуваються з ними під час розмелювання маси й сушіння паперу.

**Аналіз попередніх досліджень.** Для підвищення показників якості макулатурної маси, і паперово-картонних матеріалів з неї у світовій практиці виробництва паперу і картону широко використовують хімічно-допоміжні речовини (ХДР), зокрема природні, а також модифіковані (катіонні та аніонні) крохмалі [3].

Під час використання крохмалів у виробництві паперу і картону виникають технологічні проблеми, пов'язані з їхньою нестабільністю, високою в'язкістю клейстерів і необхідністю розчинення при нагріванні. Крім того, природні крохмалі характеризуються низьким утриманням (не більше 50...60 %) на волокнах паперової маси і є живильним середовищем для швидкого й масштабного розвитку колоній мікроорганізмів. Щоб запобігти біобростанню устаткування і покращити застосування крохмалів, продовжується пошук нових ХДР на їхній основі, а для поліпшення споживчих властивостей природних крохмалів їх піддають фізичним, хімічним, біологічним або комбінованим впливам з метою модифікування [4].

Поряд із крохмалями у виробництві паперу застосовують і синтетичні речовини, зокрема полімерні смоли різної хімічної природи [5], на які поки припадає незначна частина від загального обсягу застосовуваних ХДР. Водночас, сучасні можливості органічного синтезу дозволяють розглядати полімерні смоли як альтернативу природним і модифікованим крохмалям.

До ХДР такого типу належать, зокрема, амфотерні полімерні смоли (АПС), зокрема поліамінполіамідепі-хлоргідриніві (ПАЕ), що мають високу адгезію до целюлозних волокон і підвищують міцність картонно-паперової продукції завдяки утворенню додаткових міжмолекулярних і міжфрагментних зв'язків [6]. ПАЕ смоли синтезують поетапною конденсацією адипінової кислоти й діетилентріаміну з утворенням поліамінаміду, до якого приєднується епіхлоргідрин з утворенням *N*-(3-хлор-2-гідроксипропіл) поліамінаміду. У свою чергу 3-хлор-2-гідроксипропільні аміногрупи здатні до циклізації на атомі азоту з утворенням 4-х членного азетидину (рис. 1). Азетидинові групи ПАЕ смол під час формування паперу здатні брати участь в формуванні етерних зв'язків [6] із целюлозними волокнами, що покращує фізико-механічні показники паперу, зокрема одержаного з макулатурних волокон.



**Рис. 1 – Структурні формули *N*-(3-хлор-2-гідроксипропил) поліамідаміду і ПАЕ смоли [6]**

вмісту твердих речовин і густини є кислими та відрізняються, передусім, складом і кількістю катіонних та аніонних груп (катіонів четвертинного амонію та аніонів органічної кислоти). Структурні формули *N*-(3-хлор-2-гідроксипропил) поліамідаміду і ПАЕ смол з позначенням атомів вуглецю і водню структурних фрагментів наведено на рис. 1.

**Таблиця 1 – Характеристика досліджуваних АПС**

Амфотерна полімерна смола	Вміст сухих речовин у розчині, %	pH (25 °C)	Густина, г/дм <sup>3</sup>
Кумене 25X-Cel	20,0±1,5	2,0±0,5	1,070±0,015
Fennostrengt PA21	20,5±1,0	3,5±0,5	1,030±0,015
Ультрарез 200	20,0±1,0	4,0±1,5	1,060±0,015
Ека WS 325	20,0±1,0	2,5±1,5	1,060±0,010
Luresin KS	21,0±1,5	2,5±0,5	1,060±0,015

Особливості будови молекул амфотерних полімерних смол визначено аналізом параметрів спектрів ЯМР <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C, одержаних на спектрометрі AVANCE-400 компанії Bruker (ФРН) на частотах 400,13 і 100,613 МГц, відповідно, з використанням як еталонного сигналу для реєстрації спектрів гексаметилдісилоксану з хімічним зсувом δ = 0,05 м. д. відносно тетраметилсилану. Інтервал між імпульсами становив 4 с за загальної кількості накопичень приблизно 4000. Фур'є-перетворення виконували з одночасним експоненціальним зважуванням спаду вільної індукції з константою часу, еквівалентною уширенню ліній 10 Гц.

Спектри ЯМР записано із застосуванням двох методик. За першою методикою, спектри <sup>13</sup>C знімали без спінової розв'язки для ідентифікації функціональних груп, що містять атоми вуглецю і пов'язані з різною кількістю атомів водню, і виявлення тонких взаємодій атомів вуглецю з віддаленими атомами водню. За другою методикою, спектри <sup>13</sup>C знімали з використанням спін-спінової розв'язки від протонів для визначення структурно та функціонально нееквівалентних атомів вуглецю.

Для виготовлення лабораторних відливків паперу для гофрування масою 140±8 г/м<sup>2</sup> використовували макулатуру марки МС-5Б-1 зі ступенем млива волокнистої маси 45±3 °ШР. Лабораторні відливки отримували на апараті ЛА-1 із введенням у волокнисту масу амфотерних полімерних смол у кількості 2...6 кг/т. Після кондиціонування лабораторних відливків визначали їхні фізико-механічні показники.

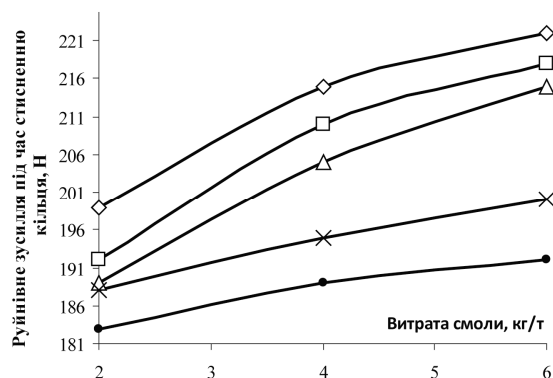
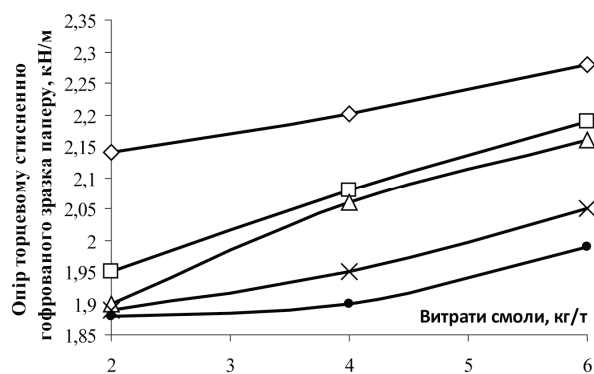
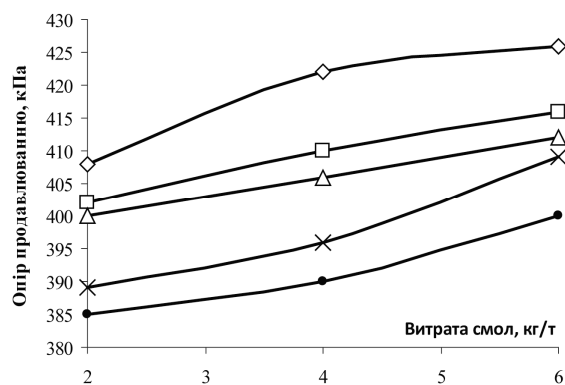
Методом ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Tensor-37 з Фур'є-перетворенням компанії Bruker, ФРН) вивчено структурні особливості зразків лабораторних відливків паперу для гофрування без АПС та з уведеною у волокнисту суспензію АПС. Підготовка проб для аналізу полягала у ретельному перемішуванні в агатовій ступці тонкоподрібнених зразків із спектрально чистим КВг у ваговому співвідношенні 1:100 із подальшим пресуванням таблеток суміші в прес-формі. Ступінь диспергування суміші досягала розміру частинок (2...7 мкм), що співрозмірно з довжиною хвилі ІЧ-випромінювання. Оброблення спектрів (нормування спектральних кривих, вимірювання інтенсивності і положення смуг поглинання для досліджуваних зразків) вели із застосуванням комп'ютерної програми SpecManager ACD Labs. Спектри записані в інтервалі частот коливань 400...4000 см<sup>-1</sup> із роздільною здатністю 2 см<sup>-1</sup>.

Установлено, що зростання витрати АПС покращує фізико-механічні показники паперу для гофрування для всіх досліджених смол (рис. 2). За ступенем впливу АПС на показники паперу розташовуються в ряді Luresin KS – Ека WS 325 – Кумене 25X-Cel – Fennostrengt PA21 – Ультрарез 200.

Для кількісного аналізу та вивчення особливостей будови багатокомпонентних систем органічних сполук, в тому числі і амфотерних полімерних смол, широко використовують методи ЯМР <sup>13</sup>C і <sup>1</sup>H та ІЧ спектроскопії [7]. Ці методи дозволяють ідентифікувати групи характеристичних сигналів спектра, що відповідають реакційноздатним групам досліджуваних речовин, і за інтегральними інтенсивностями сигналів цих груп визначити кількісні параметри процесів, що відбуваються в системі.

**Метою статті** є встановлення залежності між структурою амфотерних полімерних смол і фізико-механічними показниками паперу для гофрування, одержаного з макулатурної маси.

**Виклад основного матеріалу.** Досліджували зразки амфотерних полімерних смол марок: Кумене 25X-Cel, Fennostrengt PA21, Ультрарез 200, Ека WS 325, Luresin KS (табл. 1). Їхні розчини за приблизно однакового



◇ – Ультрапез 200; □ – Fennostrengt PA21;  
 Δ – Кутене 25X-Cel; × – Eka WS 325; • – Luresin KS

**Рис. 2 – Залежність фізико-механічних показників паперу для гофрування від витрати АПС**

Визначення відношення інтегральних інтенсивностей сигналів, близьких за природою функціональних груп і вуглецевмісних фрагментів (що мають схожі релаксаційні характеристики), дозволяє отримати більш точну інформацію про досліджені АПС. Для виділення кількісної інформації спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  АПС розбивали на інтервали інтегрування (табл. 2), що відповідають різним типам ядер атомів вуглецю у складі структурних фрагментів АПС (позначили атомів див. на рис. 1).

Положення в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналів атомів вуглецю, що належать гомо- й гетероатомним ланцюгам органічних речовин (АПС) характеризується різними значеннями хімічних зсувів та інтегральними інтенсивностями. Ця відмінність інтегральних інтенсивностей використовується для кількісної оцінки вкладів фрагментів різної природи до складу й структури молекул АПС. Реалізація такого підходу дозволила скласти уявлення про структурно-функціональні особливості смол вибраного ряду з аналізу відповідних параметрів спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 2).

Одержані спектри обробляли за допомогою програми ACD/NMR Processor Academic Edition [8]. Обчислювали інтегральні інтенсивності сигналів атомів вуглецю азетидинового циклу та атомів ланцюгів поліамінополіаміду з використанням співвідношення інтервалів інтегрування для досліджених АПС. Для цього інтервал інтегрування атомів вуглецю  $g$  в азетидиновій групі приймали за 1, а відносні інтервали інтегрування карбонільних атомів  $a$  і карбоксильних атомів  $a'$  вуглецю визначали відповідно до інтервалу інтегрування вуглецю  $g$  в азетидиновій групі. Відповідні значення для атомів вуглецю карбонільних і карбоксильних груп та відносний вміст азетидинових груп, оцінені за спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  як співвідношення інтегральних інтенсивностей характеристичних ліній атомів вуглецю  $g$  і суми інтегральних інтенсивностей характерних ліній атомів вуглецю  $a'$  і  $a$ , наведено в табл. 3.

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  досліджених АПС мають однакову форму і через незначні зміни значень хімічних зсувів  $\delta$  відповідних функціональних груп, що пояснюється швидким протонним обміном між лабільними групами (ОН, NH) і розчинником (вода) (рис. 3). Сигнали з  $\delta = 8,1 \dots 8,3$  м.д. належать протонам аміногрупи  $^1\text{H}$   $d$ , сигнал в області  $4,75 \dots 4,90$  м.д. – метиленовим протонам  $h$ ,  $4,24 \dots 4,28$  м.д. – протонам метиленових груп  $g, g'$ . Сигнали з  $\delta = 3,53 \dots 3,55$  м.д. належать протонам метиленових груп ( $e$ ),  $3,71 \dots 3,79$  м.д. – метиленових груп  $f$ ,  $2,0 \dots 2,26$  м.д. – метиленових груп  $b, 1,5 \dots 1,54$  м.д. – метиленових груп  $c$ . Оскільки сигнал метиленового протона  $h$  майже перекривається сигналом метиленових протонів  $g$  і  $g'$  азетидинової групи, спектри ЯМР  $^1\text{H}$  можна використовувати для якісної оцінки вмісту азетидинових груп.

Використання методики спіно-спінової розв'язки від протонів дозволило виявити за спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  відмінність досліджених АПС (рис. 4).

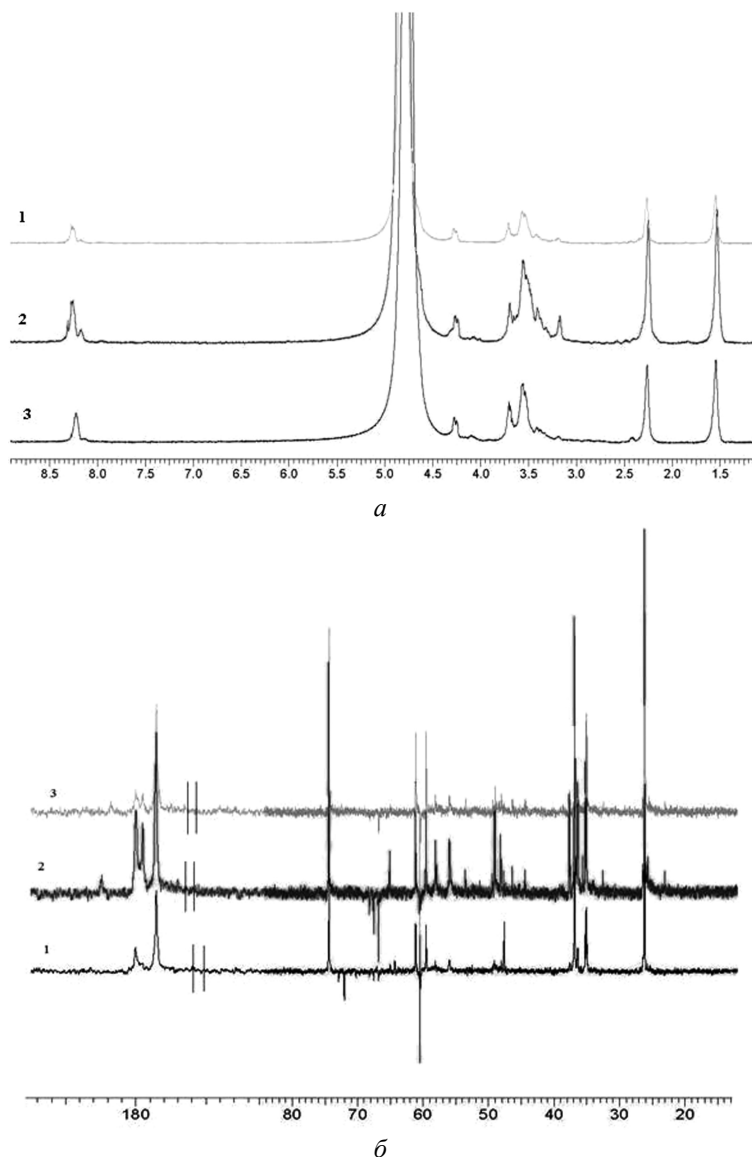


Рис. 3 – Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  (а) і  $^{13}\text{C}$  (б) АПС: 1 – Ультрарез 200; 2 – Кумене 25Х-Сел; 3 – Fennostrengt PA21

(з  $3400$  до  $3369\text{ см}^{-1}$ ) порівняно зі зразком паперу з додаванням Ультрарез 200, що зумовлено перерозподілом і зменшенням кількості вільних гідроксильних груп целюлози внаслідок їхнього залучення до утворення водневих зв'язків з азетидиновими групами амфотерних полімерних смол.

Таблиця 2 – Хімічні зсуви ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м.д., сигналів атомів вуглецю в *N*-(3-хлор-2-гідроксипропіл) поліамінаміді (I) та Ультрарезі 200 (II)

АПС	$a'$	$a$	$b$	$c$	$e$	$e'$	$f$	$f'$	$g$	$h$	$i$
I	180,59	–	–	–	37,64	–	57,07	–	59,26	–	48,88
II	–	179,6	38,09	27,40	36,25	36,41	60,75	62,35	75,60	61,7	–

Інтенсивність смуги поглинання для  $1637\text{ см}^{-1}$  (зразки без АПС) значно посилюється в разі залучення Ультрарез 200 і зміщується до  $1645\text{ см}^{-1}$ , що вказує на зростання енергії деформаційних коливань гідроксильних груп.

Установлено, що найбільший відносний вміст азетидинових груп мають АПС Fennostrengt PA21 і Ультрарез 200, які, як видно із рис. 2, забезпечують максимальні значення фізико-механічних показників паперу для гофрування.

На рис. 5 показано залежність показників якості паперу для гофрування від відносного вмісту азетидинових груп у складі АПС за їхньої витрати  $4\text{ кг/т}$ . Установлено, що зі збільшенням відносного вмісту азетидинових груп у складі макромолекул АПС спостерігається покращання фізико-механічних показників паперу для гофрування. Деяке зменшення міцності під час використання АПС Fennostrengt PA21, в якій вміст азетидинових груп становить  $82\%$ , свідчить про виникнення додаткових стеричних ускладнень, що призводять до послаблення водневих і меншої кількості естерних зв'язків між молекулярними ланцюгами АПС і фрагментами целюлозних волокон.

Аналіз одержаних ІЧ-спектрів поглинання зразків лабораторних відливок паперу для гофрування без АПС і з витратою АПС (Ультрарез 200)  $4\text{ кг/т}$  (рис. 6) свідчить про наявність широкої смуги поглинання в інтервалі  $3040\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , що підтверджує значний внесок у формування структурної матриці відливки міжмолекулярних водневих зв'язків. Слід відзначити зсув максимуму смуги поглинання валентних коливань  $\nu_{(\text{O-H})}$  для зразка паперу без АПС у бік менших частот

Таблиця 3 – Характеристики інтегральних інтенсивностей для атомів вуглецю АПС				
Амфотерна полімерна смола	Відносні інтервали інтегрування			Відносний вміст азетидинових груп $g/(a'+a)$ , %
	$a'$	$a$	$g$	
Кумене 25X-Cel	0,93	0,96	1	53
Fennostrengt PA21	0,35	0,87	1	82
Ультрарез 200	0,43	0,88	1	76
Ека WS 325	0,95	1,55	1	40
Luresin KS	4,59	10,14	1	7

За зміною інтенсивності смуг в ІЧ-спектрах зразків ( $1540...1560\text{ см}^{-1}$ ) і появою характеристичної смуги  $\nu_{(C=O)}$  для  $1790\text{ см}^{-1}$  можна констатувати утворення естерних та етерних зв'язків між функціональними групами Ультрарез 200 і фрагментами целюлозних волокон.

До того ж поява смуги поглинання для  $1260\text{ см}^{-1}$  у зразка паперу з додаванням Ультрарез 200 порівняно зі смугою для  $1056\text{ см}^{-1}$  у спектрі Ультрарез 200 свідчить про розкриття азетидинового циклу.

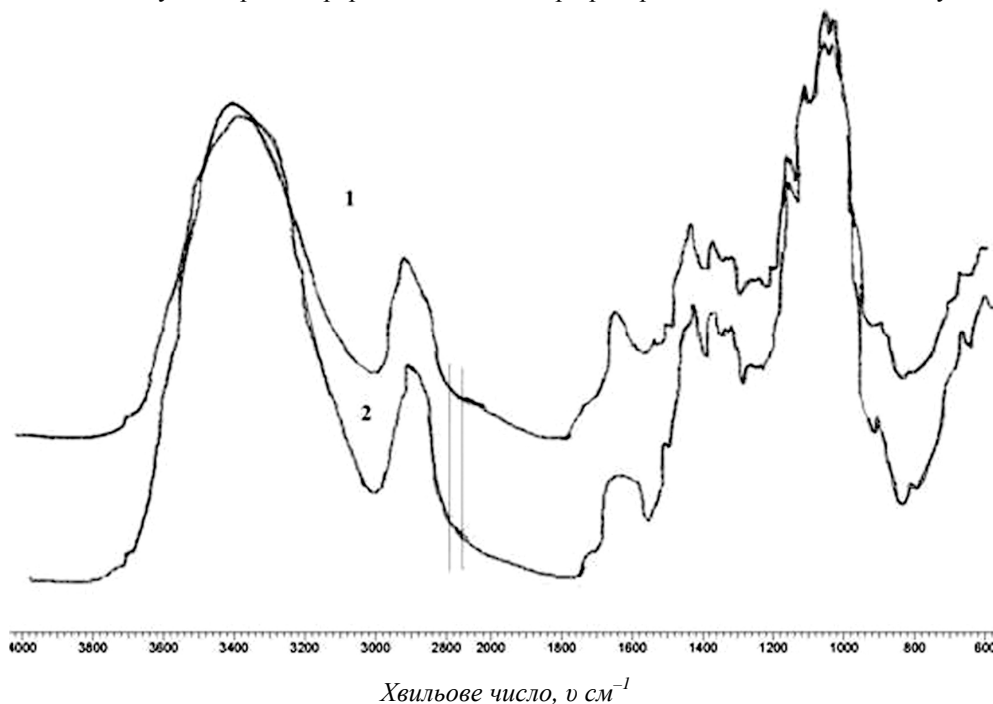


Рис. 6 – Спектри ІЧ-спектри зразків паперу для гофрування з (1) і без (2) додавання Ультрарез 200

#### Висновки:

1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопія дає якісну оцінку структурних особливостей амфотерних полімерних смол.
2. Смола Ультрарез 200 з відносним вмістом азетидинових груп до 76 % є найкращою з вивчених амфотерних полімерних смол для досягнення найвищої якості паперу для гофрування.
3. Уведення смоли Ультрарез 200 у волокнисту суспензію у кількості 4 кг/т зменшує витрату зміцнюючих речовин та покращує фізико-механічні показники паперу для гофрування.
4. Метод ІЧ-спектроскопії підтверджує підвищення якості паперу для гофрування завдяки утворенню додаткових естерних зв'язків між гідроксильними групами целюлози і функціональними групами амфотерних полімерних смол.

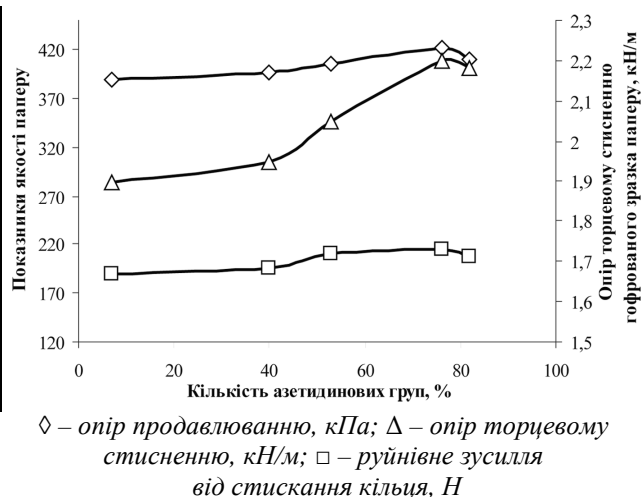


Рис. 5 – Вплив відносного вмісту азетидинових груп в АПС на якість паперу для гофрування

### Список використаної літератури

1. Пузырев С. С. Технология целлюлозно-бумажного производства : В 3 т. : Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев, Э. В. Виролайнен, Ю. А. Поляков, А. М. Кряжев. – СПб. : Политехника, 2004. – 316 с.
2. Дулькин Д. А. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги / Д. А. Дулькин, В. А. Спиридонов, В. И. Комаров // Архангельск : Изд-во Архангельского гос. техн. ун-та. – 2007. – 118 с.
3. Lee H. L. Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process / H. L. Lee, J. Y. Shin, C.-H. Hoh, H. Ryo, D.-J. Lee, C. Sohn // Tappi Journal. – 2002. – 40. – P. 35–40.
4. Барбаш В. А. Влияние модифицированных крахмалов на качество бумаги и картона / В. А. Барбаш, В. Н. Мороз, Т. В. Степанова // Упаковка. – 2006. – № 23. – С. 36–39.
5. Кожевников С. Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С. Ю. Кожевников, С. Л. Андреева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 171–182.
6. Obokata T. Effects of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin deterioration on PAE retention and wet strength performance in handsheet making / T. Obokata, A. Isogai // Appita Journal. – 2004. – 57. – P. 411–415.
7. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына. – М. : Высшая школа. – 1971. – 264 с.  
Advanced Chemistry Development, Inc. [Электронный ресурс] – Режим доступа : [www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr\\_proc](http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc).