

Розглянуто способи підвищення міцності паперу для виробів санітарно-гігієнічного призначення у сухому та вологому станах. Здійснено вибір ефективних хімічних реагентів, що поліпшують споживні властивості паперу, зокрема вологоміцність та міцність у сухому стані. Визначено оптимальний вміст у композиції паперу хімічних реагентів для підвищення міцності у сухому та вологому станах

Ключові слова: папір санітарно-гігієнічного призначення, міцність паперу, споживні властивості, поліамідні смоли, модифікований епіхлоргідрином

Рассмотрены способы повышения прочности бумаги для изделий санитарно-гигиенического назначения в сухом и влажном состояниях. Осуществлен выбор эффективных химических реагентов, которые улучшают потребительские свойства бумаги, в частности влагопрочность и прочность в сухом состоянии. Определено оптимальное содержание в композиции бумаги химических реагентов для повышения прочности в сухом и влажном состояниях

Ключевые слова: бумага санитарно-гигиенического назначения, прочность бумаги, потребительские свойства, полиамидные смолы, модифицированные эпихлоргидрином

УДК 676.017.4

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.59832

ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОМІЦНОСТІ ПАПЕРУ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІАМІДНОЇ СМОЛИ

Л. В. Андрієвська

Кандидат технічних наук, старший викладач*

E-mail: knteu.mila@mail.ru

Т. Г. Глушкова

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: tanya.2909@inbox.ru

Л. А. Коптюх

Доктор технічних наук, професор*

С. С. Стретович

Асистент*

E-mail: bara-s@mail.ru

*Кафедра товарознавства та експертизи непродовольчих товарів
Київський національний торговельно-економічний університет
вул. Кіото, 19, м. Київ, Україна, 02156

1. Вступ

На сьогоднішній день целюлозно-паперова галузь України переживає складний період, пов'язаний з економічною ситуацією, що склалася. Значно зменшилося виробництво паперу-основи та готових виробів: за 2014 р. вітчизняними підприємствами України було виготовлено близько 147 тис. тонн паперової продукції, а за січень-серпень 2015 р. цей показник склав лише 87 тис. тонн, що демонструє значний спад виробництва. Частка туалетного паперу у загальному виробництві паперової продукції 2015 року склала 44,4 тис. тонн, що свідчить про непропорційність ринку продукції санітарно-гігієнічного призначення [1]. Така ситуація є свідченням зниження купівельної спроможності населення, яке надає перевагу лише товарам першої необхідності, відмовляючись при цьому від таких виробів як паперові скатертини, кухонні рушники, серветки тощо.

Як показали результати проведених досліджень, присутня значна кількість виробів санітарно-гігієнічного призначення (ВСП), що не відповідають вимогам нормативних документів: мають низький рівень механічної міцності в сухому та вологому станах, недостатню вбирну здатність та білість [2]. Виробникам

цієї продукції слід вжити необхідних заходів для поліпшення її якісних характеристик. Тому дослідження щодо поліпшення споживних властивостей паперу для ВСП, а саме підвищення міцності паперу в сухому та вологому станах (які є основними показниками, що забезпечують експлуатаційні властивості готових виробів) без зниження показників білості та пухкості, є досить актуальними на сьогодні.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Якість паперових ВСП формується в процесі виробництва і значною мірою залежить від волокнистої сировини та технології виготовлення. Одним з найважливіших показників надійності паперу для ВСП, що забезпечує його споживні та експлуатаційні характеристики, є міцність у сухому та вологому станах. Саме цей показник формує та забезпечує умови і можливість використання паперових ВСП, зберігаючи основні параметри функціонування в часі та границях, які відповідають визначеним вимогам її споживання [3].

Міцність паперу та виробів з нього у сухому стані залежить від виду волокнистих напівфабрикатів,

режимів їхньої підготовки (розмелювання, очищення), виливання (формування) та сушіння паперового полотна, а також від хімічних речовин, які сприяють її підвищенню [4]. Необхідний рівень механічної міцності може бути досягнутий використанням у різних співвідношеннях практично всіх видів целюлозних волокон, у тому числі вторинного волокна (макулатури), вміст якого у деяких видах продукції досягає 100 %. Механічну міцність паперу для ВСГП у сухому стані оцінюють величиною руйнівного зусилля в середньому за двома напрямками (машинному і поперечному) [5].

Згідно вимог до спеціальних видів паперу для ВСГП, рівень його механічної міцності в сухому стані зазвичай обмежується значеннями, що забезпечують безобривну роботу папероробного та переробного обладнання. Можливе підвищення механічної міцності паперу в сухому стані за рахунок удосконалення деяких технологічних операцій і процесів роботи папероробного обладнання та надання спеціальних властивостей паперу, наприклад, вологоміцності, бактеріцидності тощо [6–8].

Міцність паперу для ВСГП у вологому стані (вологоміцність) є невід'ємною вимогою до таких товарів, як серветки, господарські рушники, скатертини, простирадла тощо. Необхідний рівень міцності паперу у вологому стані визначається сферою і характером використання виробів з нього. Для паперу особистого та комерційного використання (папір-основа для рушників та серветок) вологоміцність складає 10–25 %, для спеціального паперу медичного та професійного використання цей показник може досягати 100 % [9].

Для підвищення міцності паперу використовуються водорозчинні полімери різних класів: поліетиленімін, гліоксаль, полівініловий спирт, модифіковані крохмалі, карбамідні, поліалкіленімінові, поліамідаміноепіхлоргідринні та інші вологостійкі смоли, які адсорбуючись на волокнах целюлози, сприяють утворенню зв'язків, стійких до руйнуючої дії води. Вивчення даного питання займалися [10, 11], також дослідження набули значного розвитку [12–17].

У розвинених країнах світу значна увага у виробництві паперової продукції санітарно-гігієнічного призначення приділяється використанню інноваційного вартісного обладнання та дорогих хімічних речовин, які забезпечують поліпшення властивостей готових виробів. В Україні, як і в інших країнах, що розвиваються, целюлозно-паперова промисловість знаходиться в складному економічному положенні. Тому результати дослідження, спрямовані на поліпшення властивостей паперової продукції, не повинні перш за все призводити до значного зростання вартості готових виробів. Тобто необхідно знайти таке рішення, яке дало б змогу підвищити споживні властивості паперової продукції без застосування додаткового технологічного обладнання та дорогих хімічних реагентів. До цього часу цьому питанню було приділено недостатньо уваги, тому дане дослідження спрямоване на вирішення вищезазначеного завдання.

Варто зазначити, що вирішення даної проблеми дасть можливість підвищити рівень якості та конкурентоспроможності виробів санітарно-гігієнічного призначення не лише на внутрішньому ринку, а й забезпечить їх попит на європейському та світовому рин-

ках. Адже основною вимогою до якості даної продукції є її відповідність вимогам національним стандартам, які гармонізовані з міжнародними EN та ISO.

Якщо розглядати структуру паперу для ВСГП із коротких рослинних волокон, слід відмітити її особливості порівняно з іншими видами паперу. Основна відмінність у структурі полягає у тому, що переважна більшість такого паперу виготовляється із 100 % слабкорозмелених деревних волокон (целюлоза та деревна маса) без додавання наповнювачів та хімічних речовин. Таким чином, міцність паперового полотна формується завдяки силам міжволоконних зчеплень. Необхідна міцність паперу досягається за використання паперової маси садкого помелу з найменшим пошкодженням стінок волокна [18].

У своїх працях [19] певні науковці розділяли фактори, від яких залежить міцність паперу на дві групи:

- змінні фактори, що визначаються якістю вихідного волокнистого матеріалу;

- змінні фактори, що визначаються технологічним процесом виробництва паперу (ступенем помелу волокнистих напівфабрикатів, режимами виливання (формування), пресування, сушіння та заключного оброблення паперового полотна).

Найважливішими з них є: величина сил зчеплення волокон у папері, яка у свою чергу залежить від кількості точок контакту їх між собою та площею поверхні, на якій діють ці сили; міцність целюлозних волокон, що формують паперове полотно, їхня гнучкість та розміри; рівномірність за довжиною і шириною; розташування волокон у паперовому полотні [19].

Для такого паперу-основи, як наприклад, для господарських рушників, спеціальних серветок медичного та побутового призначення дуже важливим показником є вологоміцність, тобто ступінь збереження паперу у вологому стані за відповідних умов використання достатньої міцності і стійкості до розриву під час розтягування.

Вологоміцним вважається папір, який за повного насичення водою зберігає від 15 до 50 % своєї початкової міцності. Зазвичай папір має не високу вологоміцність і рветься внаслідок ослаблення водневих зв'язків між волокнами під дією води. За повного насичення водою звичайний папір, виготовлений без використання зміцнювальних і зв'язувальних речовин, ледве зберігає 2–4 % своєї міцності в сухому стані.

Механізм підвищення вологоміцності паперу до кінця не з'ясовано. Сучасні дослідження науковців показують, що волокна целюлози зовсім не змінюються під дією штучних смол, які завдяки електростатичним зарядам, утворюють на поверхні волокон невидимим неозброєним оком тонку плівку, що зв'язує волокна, створюючи опір проникненню води в структуру волокон та зменшуючи таким чином їхню здатність до набухання. Це сприяє зниженню деформаційних впливів на міцність паперу під час його намокання та наступного висихання [15–17].

Показник вологоміцності залежить від багатьох чинників, а саме: від виду і стану волокнистої маси – маса з волокнами більшої довжини переважно забезпечує паперу більш високу вологоміцність, де значною мірою впливає механічне зчеплення волокон. Небажаною є присутність дрібної фракції волокна, яка сильно адсорбує смолу, що вводиться до паперової маси для

підвищення вологоміцності, а потім усувається (ви-водиться) стічною водою; наявність різних речовин – наприклад, сульфату алюмінію та солей заліза, що можуть впливати на впорядкованість волокон у папері; пластифікатори, які знижують вологоміцність паперу через зростання рН або вологість паперу, що сприяє гідролізу штучної смоли. Важливими також є умови затвердіння смол та процес їхнього введення до паперової маси [20].

Низька вологоміцність звичайного паперу (без вологоміцних добавок та попередньої модифікації волокон) зумовлена перш за все швидким руйнуванням міжволоконних зв'язків під час набухання паперу у воді та наступним розтягуванням за навантаження. Занурення у воду та намокання звичайного паперу призводить до втрати ним 97–98 % його початкової міцності.

Міцність у вологому стані можливо надати паперу різними способами, які поділяють на дві групи.

До першої групи належать методи, які ґрунтуються на введенні до паперової маси різних хімічних речовин – реагентів, які поділяють на чотири групи:

- 1) термозатверджуючі смоли (наприклад, меламіно- та сечовиноформальдегідні смоли);
- 2) зв'язуючі речовини, які не розчинні у воді (різні види латексів та термопластів);
- 3) водорозчинні адгезиви, які переходять у нерозчинну форму в результаті хімічного оброблення (мананогалактанова смола);
- 4) неорганічні гідроксиди, що зазнають незворотнього зневоднення (титанові та кремнієві кислоти).

До другої групи належать методи надання вологоміцності, які ґрунтуються на хімічному або механічному (термомеханічному) обробленні волокон або волокнистої поверхні паперу. Ця група методів також поділяється на чотири підгрупи:

- 1) використання формальдегіду для з'єднання целюлозних волокон з утворенням метиленового містка;
- 2) короткочасне нагрівання паперового полотна до температури 190 °С;
- 3) оброблення целюлозних волокон оксидами (періодатами, біхроматами);
- 4) пергаментация паперу шляхом просочування кислотами [10].

Механізм надання вологоміцності паперу полягає в наступному: водовідштовхувальна дія вологоміцних агентів, яка полягає у запобіганні проникненню води до волокна і міжволоконних зв'язків; утворення ковалентних зв'язків з волокном; утворення електростатичних сил зв'язків; утворення вторинних валентних зв'язків, які не руйнуються водою; утворення фізичної суміші за дифузії вологоміцної добавки у волокно [10].

Варто зазначити, що більшість хімічних допоміжних речовин, які використовуються у виробництві паперу для ВСГП, крім речовин для підвищення вбирної здатності, м'якості та фарбування паперу в масі, сприяють підвищенню його міцності у сухому стані.

Відомі способи виготовлення вологоміцного паперу з целюлозних волокон, розмелених до ступеня помелу 27–46 °ШР, оброблених концентрованою (67–70 %) сірчаною кислотою, концентрованим розчином хлористого цинку або розчином 80 % ортофосфорної кислоти. Висока вологоміцність такого паперу досягається за рахунок того, що під час короткочасного

впливу концентрованих хімічних реагентів на целюлозні волокна, відбувається їхнє набухання та часткове розчинення переважно з поверхні. Після віджимання кислотного розчину на пресі частина розчинених целюлозних волокон перерозподіляється і заповнює міжволоконний простір у структурі паперу. Після промивання паперу водою та його усадки під час сушіння утворюється малопориста зімкнута структура і, таким чином, досягається висока вологоміцність паперу [21].

Проте такий спосіб отримання вологоміцного паперу є технічно складним: потребує отримання паперу у два етапи – спочатку на папероробному обладнанні отримують папір-основу, а потім його обробляють концентрованими хімічними реагентами, що потребує спеціального технологічного обладнання; також для забезпечення даного виробничого процесу необхідно мати спеціальну систему регенерації та очищення стічних вод для нейтралізації відпрацьованих розчинів кислот.

Варто зазначити, що папір, отриманий даним способом, буде відзначатися низькою м'якістю та малою пористістю, що негативно впливатиме на здатність до вбирання рідини, а це є неприпустимим у виготовленні паперу для ВСГП. Тому оптимальним рішенням для підвищення вологоміцності паперу для ВСГП є введення до паперової маси спеціальних хімічних речовин, які не знижуватимуть основних споживчих властивостей готової продукції.

Серед хімічних речовин, які використовують для підвищення міцності паперу, найбільшою ефективністю відзначаються поліамідамініепіхлоргідринові смоли, менш ефективними є поліетиленімін та катіонний поліакриламід [22].

Сечовино- та меламіноформальдегідні смоли є дещо токсичними, адже у їхньому складі є формальдегід. СанПіН 42-123-4240-86 нормує кількість формальдегіду у паперовій продукції санітарно-гігієнічного призначення (не більше 0,1 мг/дм³) [23], тому на сьогоднішній день переважно для підвищення міцності паперу, у тому числі у вологому стані, використовують поліамідні смоли, модифіковані епіхлоргідрином (ПАЕХГ смоли), які є екологічно безпечними для контакту з організмом людини. Під час вибору хімічної речовини особлива увага має приділятися вмісту хлорорганічних сполук відповідно до сучасних вимог щодо охорони здоров'я та навколишнього середовища.

Зазначимо, що напрямок обраних досліджень відповідає вимогам європейських стандартів стосовно створення паперових матеріалів з комплексом високих бар'єрних і захисних властивостей – у даному випадку, вологоміцності і міцності, зниження маси паперу, створення екологічнобезпечних і ресурсощадних технологій їхнього виготовлення, а також ефективності повторного використання їхніх відходів як вторинної сировини.

3. Цілі та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету виготовити папір для ВСГП з підвищеною міцністю у сухому та вологому станах, що дасть можливість використовувати розроблений папір для виробництва таких виробів як кухонні рушники, паперові сер-

ветки, скатертини, паперові протиральні матеріали тощо, оскільки, результатами попередніх досліджень встановлено низький рівень якості даної продукції за цими показниками [2].

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- здійснити вибір ефективних хімічних реагентів для підвищення міцності паперу у сухому та вологому станах;
- визначити умови введення хімічних реагентів у паперову масу під час формування паперового полотна;
- встановити ефективний вміст хімічних реагентів у композиції паперу.

4. Матеріали та методи дослідження впливу поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідринном, на властивості паперу для виробів санітарно-гігієнічного призначення

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

Для досліджень, спрямованих на підвищення вологоміцності паперу для ВСГП, було обрано наступні види катіонної ПАЕХГ смоли провідних світових виробників (табл. 1):

Таблиця 1

Порівняльна характеристика поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідринном, різних виробників

Найменування показника	Найменування продукту, компанія-виробник, номер зразка			
	Biores U, NCR Bio-chemical, Італія	Luresin KS, BASEF, Німеччина	Кумене 25 X-Cel, Hercules, США	Ультрарез 200, ВАТ «ЗКЭ СКИФ», Україна
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Масова частка сухих речовин, %	18,5±1,0	13,5±1,0	24,4±1,0	20,0±1,0
Густина, г/см ³	1,2±0,01	1,3±0,01	1,1±0,01	1,06±0,015
Значення рН	2,5-3,5	2,8-3,2	2,5-3,5	2,5-6,0
В'язкість, мПа/с	50-250	80-180	50-250	40-100

За хімічною природою обрані зразки смоли – це водні розчини поліамідохлоргідринна, прозорі, колір від жовтого до світло-коричневого.

У виробничих умовах Київського картонно-паперового комбінату було виготовлено зразки паперу, композиція яких містила катіонні ПАЕХГ смоли, наведені у табл. 1.

Підвищення механічної міцності, яку необхідно забезпечити паперу для ВСГП, можна досягти практично застосовуючи всі види целюлози. Тому за вибору волокнистих напівфабрикатів при виготовленні паперу для ВСГП у першу чергу звертається увага на вибір сировини, яка крім того повинна забезпечити необхідну м'якість, вбирну здатність, білість, а також швидке зневоднення волокнистої суспензії під час формування паперового полотна, швидке сушіння та необхідний ступінь його прилягання до поверхні сушильного циліндра у разі отримання крепованих видів паперу.

У той же час за вибору волокнистих напівфабрикатів слід обмежити максимальну міцність, оскільки висока міцність зумовлює зниження м'якості та вбирної здатності. Максимальна міцність паперу повинна забезпечувати високу технологічність його на переробному обладнанні з мінімальною кількістю дефектів, а також відповідати умовам експлуатації виробів з нього.

У ході досліджень було використано композицію біленої сульфатної целюлози з хвойної деревини (Ботнія, Фінляндія) – 40 %, целюлози бісульфатної з хвойної деревини – 20 %, біленої сульфатної целюлози з листяної деревини (Архангельськ, Росія) – 40 %. Ступінь помелу становив 27–32 °ШР.

Введення до паперової маси біленої листяної целюлози дозволяє підвищити вбирну здатність, пухкість, рівномірність структури, а також знизити собівартість паперової продукції. Целюлоза з листяної деревини, отримана сульфатним методом, яка має меншу довжину волокон з більшою кількістю судин, є менш міцною, але надає паперу підвищену вбирну здатність за контакту з рідиною.

Технологічний процес виготовлення включав наступні етапи: отримання паперової маси з використанням розмелених вищезазначених видів волокнистих напівфабрикатів, їхнє змішування за відповідного співвідношення, введення смоли, відливання відомим способом з отриманої суміші полотна паперу з масою площі 32 г/м².

Дозування смоли відбувалося після розмелювання целюлозного волокна, причому перед введенням у паперову масу її розбавляли водою. Дотримано значень показників рН паперової маси на рівні 4–10. Витрати речовини, необхідної для одержання паперу з відповідною міцністю у вологому стані, визначаються рівнем бажаної міцності, яку слід досягти, та технологічним режимом паперового виробництва. Хімічні реагенти, тобто ПАЕХГ смоли, вводили до паперової маси у кількості 0,2 % від абсолютно сухого волокна (а.с.в.).

Ефект вологоміцності досягається у ході наступної поліконденсації смоли на волокнистому напівфабрикаті в процесі сушіння та зберігання паперу. Кінцеве значення вологоміцності за звичайних умов виробництва встановлюється через 10–12 днів після виготовлення та надходження продукції на склад.

З метою вибору хімічних реагентів для надання паперу вологоміцності було проведено дослідження зразків паперу масою 1 м² 32 г, виготовлених з використанням катіонних ПАЕХГ смол різних марок і виробників. Зразок 1 було виготовлено з використанням смоли Biores U; зразок 2 – з використанням смоли Luresin KS; зразок 3 – з використанням смоли Кумене 25 X-Cel; зразок 4 – з використанням смоли Ультрарез 200. Для порівняння було обрано папір-аналог (зразок 5), виготовлений без використання смоли.

У ході досліджень з визначення оптимальних концентрацій поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідринном, у лабораторних умовах було виготовлено зразки паперу, що відрізнялися вмістом смоли Кумене 25 X-Cel у композиції. Композиція паперу була як і в попередніх дослідженнях.

Запропонований спосіб не потребує додаткового обладнання і може бути реалізованим на традиційному обладнанні для виготовлення паперу.

Зважаючи на попередні дослідження науковців, що вивчали способи підвищення міцності паперу в сухому та вологому станах, введення до композиції паперу ПАЕХГ смоли у кількості більш ніж 1 % від а.с.в. не є ефективним та може призводити до складнощів під час формування паперового полотна [21], тому зразки із вмістом смоли більше 1 % від а.с.в. ми не виготовляли.

Дослідження проводились за наступними зразками: зразок 1 – виготовлений з застосуванням смоли Кумене 25 X-Cel у кількості 0,2 % від а.с.в.; зразок 2 – вміст смоли складав 0,4 % від а.с.в.; зразок 3 – вміст смоли складав 0,6 % від а.с.в.; зразок 4 – вміст смоли складав 0,8 % від а.с.в.

Для порівняння було виготовлено папір, що не містив поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідрином – обрано за аналог (зразок 5).

4. 2. Методика визначення показників властивостей зразків паперу

Оцінку впливу ПАЕХГ смоли на підвищення міцності паперу у сухому та вологому стані здійснювали за результатами аналізу показників споживних властивостей отриманих зразків. У дослідних зразках визначали масу паперу площею 1 м², ступінь крепування, вологоміцність, руйнівне зусилля в машинному та поперечному напрямках згідно з нормативною стандартизованою документацією, що прийнята в целюзно-паперовій промисловості. Також контролювали ступінь утримання целюзного волокна на сітці папероробної машини.

Відбирання проб для проведення досліджень проводилося згідно з ДСТУ EN ISO 186:2008 [24], сутність якого полягає в довільному відбиранні паперу для оброблення, з якого нарізали випробні зразки для досліджень.

Підготовка зразків для випробування проводилася згідно з вимогами ГОСТ 13523–78 [25].

Визначення маси 1 м² паперу проводилося згідно з ДСТУ 2297–93 [26]. Метод заснований на зважуванні із заданою точністю зразків паперу визначеної площі із наступним перерахуванням результату для площі 1 м².

Показники руйнівного зусилля досліджуваних зразків паперу для ВСГП визначалися в сухому та зволоженому станах у машинному та поперечному напрямках згідно з ДСТУ 2334-94 [27] та ДСТУ ISO 3781:2005 [28]. Сутність методу полягає у визначенні сили, що призводить до руйнування зразка під час навантажування з постійною швидкістю на розривній машині. Результати для машинного і поперечного напрямів визначають окремо. Руйнівне зусилля під час розтягування виражається середнім арифметичним значенням результатів десяти вимірювань.

Визначення міцності під час розтягування зволоженого паперу проводили після занурення випробного зразка у воду методом «петля – розпрямлення – розтягування» протягом визначеного часу.

Міцність під час розтягування (S) розраховують за формулою:

$$S=P/W, \quad (1)$$

де W – ширина випробного зразка, мм; P – руйнівне зусилля, Н.

Сутність методів визначення вологоміцності паперу за коротко- та довготривалого намокання (в залежності від його призначення та умов застосування) полягає у визначенні механічної міцності паперу у вологому стані після занурення у воду протягом визначеного часу. Вологоміцність (B) виражають середнім арифметичним отриманих результатів руйнівного зусилля вологих зразків в Н (кгс) або розраховують у відсотках за формулою:

$$B=(P_o/P_c) \times 100, \quad (2)$$

де P_o – середнє арифметичне десяти вимірювань руйнівного зусилля вологих зразків, Н (кгс); P_c – середнє арифметичне десяти вимірювань руйнівного зусилля повітряно-сухих зразків, Н (кгс). Результати округлюють до першого десятинного знаку. Оцінку вологоміцності паперу проводять як в машинному, так і в поперечному напрямках, виражають у відсотках [18, 20].

Аналогічно описаній методиці визначали ступінь крепування, що характеризується відношенням механічної міцності крепованого паперу до механічної міцності некрепованого паперу. Даний показник виражають у відсотках.

5. Результати досліджень показників властивостей зразків паперу

Результати досліджень властивостей паперу для ВСГП, виготовленого з використанням ПАЕХГ смоли, наведені в табл. 2. Також необхідно було визначити витрати використаних хімічних речовин, необхідних для виготовлення 1 т. продукції.

Таблиця 2

Результати випробування досліджуваних зразків паперу

Дослідні зразки	Витрати на 1 т продукції, кг	Вологоміцність, %	Ступінь утримання волокна, %	Ступінь крепування, %	Руйнівне зусилля у сухому стані, Н	
					у машинному напрямі	у поперечному напрямі
Зразок 1	2,3	7,5	73,3	10,4	3,7	1,8
Зразок 2	2,7	7,2	70,2	10,0	3,5	1,7
Зразок 3	2,0	8,0	75,2	12,2	4,1	2,0
Зразок 4	2,7	6,0	68,7	10,6	3,3	1,6
Зразок 5 (аналог)	–	1,5	46,3	10,1	3,0	1,4

Як видно з отриманих результатів дослідження зразків (табл. 2), найкращі показники споживних властивостей паперу забезпечує використання смоли Кумене 25 X-Cel (зразок 3). Використання даної смоли забезпечує отриманому паперу зростання показника вологоміцності на 6,5 %, що у п'ять разів більше порівняно з аналогом і є найвищим серед досліджуваних зразків. Слід зазначити, що ця смола забезпечує найвищий ступінь утримання волокна, який складає 75,2 %. Міцність отриманого паперу у

сухому стані також значно підвищилася: у порівнянні з папером-аналогом – на 36 % у машинному напрямі та на 42 % у поперечному напрямі. Використання смоли Кумене 25 X-Cel забезпечує необхідні умови для крепування паперу, даний показник не повинен бути менше 10 %.

Варто зазначити, що досить високі значення показників споживних властивостей паперу було досягнуто також за використання у виробництві смоли Biores U (виробник NCR Biochemical, Італія). Що стосується витрат хімічних реагентів, то більшою економічністю відзначається смола Кумене 25 X-Cel (виробник Hercules, США), витрати якої у виробництві 1 т паперу складають 2 кг, що виявилися найнижчими серед досліджуваних зразків смоли.

Таким чином, результати виконаних досліджень вказують на доцільність використання для виробництва паперу для ВСГП з підвищеним показником вологомідності поліамідоепіхлоргідринової смоли Кумене 25 X-Cel.

У ході досліджень, спрямованих на визначення ефективних концентрацій поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідрином, Кумене 25 X-Cel було отримано результати, що наведені у табл. 3.

Отримані результати порівнювали з нормативним документом Технічні умови на виробництво паперу для виробів санітарно-гігієнічного призначення з целюлози марки СГ [29], розробленим Київським картоно-паперовим комбінатом (Україна), який спеціалізується на виробництві паперу для ВСГП.

Таблиця 3

Результати випробування зразків паперу за різної витрати смоли Кумене 25 X-Cel

Дослідні зразки	Значення показників властивостей паперу				
	Маса 1 м ² , г	Ступінь крепування, %	Вологомідність, %	Руйнівне зусилля, Н	
				у машинному напрямі	у поперечному напрямі
Зразок 1	30,6	10,0	7,5	3,0	1,8
Зразок 2	32,1	10,2	8,2	3,0	1,8
Зразок 3	32,0	9,5	9,3	3,3	1,9
Зразок 4	31,6	10,3	9,6	3,8	2,0
Зразок 5 (аналог)	31,8	10,0	2,5	2,8	1,6
Норми згідно ТУУ [26]	29,0±3	Не менше 5	Не менше 9*	Не менше 2,8	Не менше 1,8

Примітка: * – для паперу, що містить вологомідні речовини

Аналізуючи отримані дані, слід зазначити, що найвищого показника вологомідності паперу 9,6 % було досягнуто за вмісту у паперовій масі 0,8 % від а.с.в. смоли Кумене 25 X-Cel, що характерно для зразка 4. Дана композиція також забезпечила зростання руйнівного зусилля паперу у сухому стані. У порівнянні з аналогом показник вологомідності зріс на 7,1 % у натуральному вираженні, що майже у 4 рази перевищує аналогічний показник паперу, виготовленого без використання смоли. Варто відмітити також і зростання механічної міцності паперу у сухому стані: на 36 %

зросло руйнівне зусилля у машинному напрямі та на 25 % – у поперечному напрямі.

Зразок 3 із вмістом смоли 0,6 % також має досить високі значення вологомідності паперу: порівняно з папером-аналогом значення вологомідності зросло на 6,8 % у натуральному вираженні, значно підвищилися і показники міцності паперу у сухому стані – на 18 % у машинному напрямі та на 19 % у поперечному напрямі. Досліджувані зразки 1 та 2 також характеризуються зростанням показника вологомідності та механічної міцності паперу у сухому стані.

6. Обговорення результатів дослідження впливу поліамідних смол, модифікованих епіхлоргідрином, на підвищення показників споживних властивостей паперу

Таким чином, за результатами проведених досліджень встановлено, що найефективнішою з ПАЕХГ смол, які було використано для виробництва зразків паперу з підвищеною вологомідністю, виявилася катіонна смола Кумене 25 X-Cel (виробництва Hercules, США). Також дана смола відзначалася найменшими витратами: 2 кг на 1 т продукції. Подальшими дослідженнями було визначено витрати смоли Кумене 25 X-Cel у композиції паперу: 0,6–0,8 % від а.с.в., забезпечуючи при цьому найвищі показники вологомідності паперу – 9,3–9,6 %. Зазначена смола, як показали результати виконаних досліджень, позитивно впливає на зростання й інших показників споживних властивостей паперу – показник механічної міцності: на 18–36 % зросло руйнівне зусилля у машинному напрямі та на 19–25 % у поперечному напрямі. Використання смоли за масової частки більшої 1 % від а.с.в. є економічно недоцільним, оскільки для санітарно-гігієнічних виробів оптимальною є вологомідність на рівні 9 %, що забезпечує збереження функціональних властивостей. Також підвищений вміст смоли (більше 1 %) зумовлює труднощі у технологічному процесі виробництва паперу, викликані надмірним прилипанням паперу до сушильного циліндру, що призводить до виникнення небажаних дефектів.

Отримані результати досліджень дають змогу обґрунтувати факти підвищення механічної міцності паперу для ВСГП у сухому та вологому станах, серед яких основними є дослідження впливу волокнистої композиції паперової маси на фізико-механічні властивості паперу, а також на такі показники як вбирну здатність і м'якість. Кращі показники щодо механічної міцності, в тому числі вологомідності та рівномірної поруватої структури досягнуто за волокнистої композиції біленої сульфатної целюлози з хвойної деревини – 40 %, целюлози бісульфатної з хвойної деревини – 20 %, біленої сульфатної целюлози з листяної деревини – 40 %, розмелених до ступеня помелу 27–32 °ШР. Саме така композиція сприяє забезпеченню найбільшої кількості точок та площі контакту довгих і коротких волокон і виникнення водневих зв'язків та сил поверхневого зчеплення між ними. У такій композиції більш довгі за розмірами волокна хвойної целюлози разом з короткими волокнами листяної целюлози найкращим чином, під впливом

зміцнюючої хімічної речовини, сприяють досягненню рівномірнопоруватої структури, яка забезпечує необхідний рівень міцності паперу. Як хімічну речовину використано катіонну ПАЕХГ смоли, для осадження і закріплення якої на целюлозних волокнах не потрібне додаткове обладнання, а її ефективна дія здійснюється в слабколужному або нейтральному середовищі. Залежно від витрат смоли можна регулювати та прогнозувати вологоміцність паперу. Крім того, введення ПАЕХГ смоли до складу паперу, з одного боку підвищує його гідрофільні властивості завдяки наявності гідрофільних центрів (NH і SO групи), що здатні сорбувати вологу, а з іншого – перешкоджає сорбції води целюлозними волокнами за рахунок зменшення розмірів пор та капілярів. За малих витрат (до 0,8 %) смола сприяє головним чином утворенню міжволоконних зв'язків у розробленій нами композиції: не перешкоджає доступу води до гідрофільних центрів целюлози, що є важливим фактором, який забезпечить експлуатаційні властивості виробів санітарно-гігієнічного призначення та технологічність перероблення паперу.

Дослідження в напрямку удосконалення запропонованої технології та вибору інших хімічних речовин, реагентів і композиції для різного асортименту виробів санітарно-гігієнічного призначення будуть продовжені.

7. Висновки

У результаті проведених досліджень розроблена волокниста композиція на основі біленої сульфатної целюлози з хвойної деревини – 40 %, целюлози бісульфатної з хвойної деревини – 20 %, біленої сульфатної целюлози з листяної деревини – 40 %, розмелених до ступеня помелу 27–32 °ШР.

Досліджено та доведено ефективність використання екологічно безпечної ПАЕХГ смоли Кумене 25 X-Cel для підвищення механічної міцності паперу у сухому та вологому станах. Встановлено, що смоли доцільно вводити до паперової маси після розмелювання целюлозних волокон та розбавляти водою перед введенням. За таких умов досягається найвища ефективність дії смоли.

Встановлено, що ефективним вмістом смоли у композиції паперу є 0,6–0,8 % від а.с.в., за якого досягнуто необхідного рівня вологоміцності паперу для ВСПІ для розробленої волокнистої композиції: 9,3–9,6 %, що забезпечує основні експлуатаційні властивості готових виробів.

Результати проведених досліджень можуть бути використані у виробництві паперової продукції санітарно-гігієнічного призначення з підвищеними показниками вологоміцності та міцності у сухому стані (наприклад, кухонні рушники, серветки, протиральні матеріали, скатертини) на традиційному папероробному обладнанні, що не потребує додаткового устаткування.

Література

1. Статистичні дані щодо виробництва паперової продукції в Україні [Електронний ресурс]. - Режим доступу: http://ukrstat.org/uk/druk/publicat/kat_u/publ1_u.htm
2. Андрієвська, Л. В. Оцінка якості паперової продукції санітарно-гігієнічного призначення [Текст] / Л. В. Андрієвська, Т. Г. Глушкова, С. Ф. Пилипенко // Товари і ринки. – 2012. – № 1. – С. 164–170.
3. Фролов, М. В. Структурная механика бумаги [Текст] / М. В. Фролов. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 272 с.
4. Lorentzen, S. W. Paper testing and process optimization [Text] / S. W. Lorentzen. – L S W Handbook, 2000. – P. 72-75.
5. Glushkova, T. The formation of paper quality and safety [Text] / T. Glushkova, L. Andrievska, S. Barabash // Facing the challenges of the future: excellence in business and commodity science: 17th IGWT Symposium, 2010 International conference on commerce. – Bucharest, Romania: Academy of economic studies, 2010. – P. 936-941.
6. Фролов, М. В. Бактерицидная бумага санитарно-гигиенического назначения [Текст] / М. В. Фролов, Н. Ю. Бондаренко, М. Г. Диклер, Г. П. Сивкин // Бумажная промышленность. – 1973. – № 10. – 13 с.
7. Method for making rolls of tissue sheets having improved properties [Text]: pat. 7166189 US, D21F 11/00. / Alan M., Joseph E., Curtis K. – Kimberly-Clark Worldwide, Inc; № 11/274,105; Application Date 2005-11-14; Publication Date 2007-01-23.
8. Sun, S. Synergistic effects of chitosan-guanidine complexes on enhancing antimicrobial activity and wet-strength of paper [Text] / S. Sun, Q. An, X. Li, L. Qian, B. He, H. Xiao // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101, Issue 14. – P. 5693–5700. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.046
9. Попов, С. П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой [Текст] / С. П. Попов, С. З. Файнберг. – М.: Химия, 1976. – 192 с.
10. Фролов, М. В. Производство санитарно-бытовых видов бумаги [Текст] / М. В. Фролов, В. А. Горбушин. - М.: Лесная промышленность, 1977. - 248 с.
11. Барбаш, В. А. Влагостойкость и жиронепроницаемость бумаги и картона [Текст] / В. А. Барбаш, Т. В. Гончаренко // Упаковка. – 2004. – № 6. – С. 17–19.
12. Pratima, B. Pulp and Paper Chemicals. Chapter 3 [Text] / B. Pratima. – Pulp and Paper Industry: Chemicals, 2015. – P. 25-273.
13. Awada, H. High strength paper production based on esterification of thermomechanical pulp fibers in the presence of poly(vinyl alcohol) [Text] / H. Awada, M. Bouatmane, C. Daneault // Heliyon. – 2015. – Vol. 1, Issue 3. – P. e00038. doi: 10.1016/j.heliyon.2015.e00038
14. Tissue products having a high degree of cross machine direction stretch. Pat. 20130068867 A1 US, D21H11/00 [Text] / Hermans M. A., Nelson S. A., Sachs M. W. – № WO2013041988A2; Application Date 2011-09-21; Publication Date 2013-03-21.

15. Method and produkts for sizing paper and similar materials. Pat. 4857149 USA, МКИ Д 21 Н 3/08 [Text] / Tiedeman G. T., Gess Je. M. – Publication Date 1989-08-15.
16. Sizing composition and sizing method. Pat. 5013775 USA, МКИ С 08 К 5/15 [Text] / Hideo O., Kiyoshi O. M. Y., Maybemi N. – Publication Date 1991-05-07.
17. Schall, N. New developments in sizing agents for surface applications [Text] / N. Schall, V. Riebeting // World Pulp and Paper Technology. – 1995. – Vol. 6. – P. 139–145.
18. Коптюх, Л. А. Матеріали на основі паперу і картону для пакувального виробництва та поліграфії [Текст] / Л. А. Коптюх. – К.: Університет «Україна», 2013. - 370 с.
19. Фляте, Д. М. Свойства бумаги [Текст] / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1970. – 456 с.
20. Пилипенко, С. Владопрочность бумаги и методы ее оценки [Текст] / С. Пилипенко // Бумага и жизнь. – 2006. – № 3. – С. 15-17.
21. Папір для пакування виробів з високим вмістом вологи. Пат. 10696 Україна, МПК D21H27/10 [Текст] / Коптюх Л. А., Вайсман Л. М., Лозовик М. Т., Мосійчук М. Г., Кус М. М. – заявник і патентовласник Український державний науково-дослідний інститут целюлозно-паперової промисловості; Фірма «Берклі трейдінг ЛТД». - № 94076040; заявл. 04.07.1994; опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4. - 4 с.
22. Creping adhesives containing polyvinyl alcohol and cationic polyamide resins. Pat. 4501640 US, D21H17/36 [Text] / Soergens D. A. – Kimberly-Clark Corporation; Application Date 1983-10-18; Publication Date 1985-02-26.
23. СанПиН 42-123-4240-86. Допустимые количества миграции (ДМК) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами и методы их определения. Введ. 1986-12-31 [Текст]. – М.: Министерство здравоохранения СССР, 1986. – 10 с.
24. ДСТУ EN ISO 186:2008 (EN ISO 186:2002, IDT). Папір і картон. Метод відбирання проб для визначення середньої якості. Чинний від 2010-01-01 [Текст]. – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 18 с.
25. ГОСТ 13523-78. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод кондиционирования образцов. Введ. 1980-01-01 [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 8 с.
26. ДСТУ 2297-93. Напівфабрикати волокнисті, папір та картон. Метод визначення маси продукції площею 1 м². Чинний від 1996-01-01 [Текст]. – К.: Держспоживстандарт України, 1996. – 19 с.
27. ДСТУ 2334-94 (ГОСТ ИСО 1924/1-96). Папір та картон. Визначення міцності під час розтягування. Частина 1. Метод навантажування з постійною швидкістю. Чинний від 1998-01-01 [Текст]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 10 с.
28. ДСТУ ISO 3781:2005 (ISO 3781:1983, IDT). Папір і картон. Визначення міцності під час розтягування після занурення у воду. Чинний від 2006-07-01 [Текст]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 12 с.
29. ТУ У 17.1-05509659-033:2013. Технічні умови на виробництво паперу для виробів санітарно-гігієнічного призначення з целюлози марки СГ [Текст]. - Обухів: Київський картонно-паперовий комбінат, 2013. - 15 с.