



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **160262** (13) **U**
(51) МПК (2025.01)
D21H 27/00
D21H 13/26 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2025 00538	(72) Винахідник(и): Петрук Василь Григорович (UA), Петрук Роман Васильович (UA), Полив'янчук Андрій Павлович (UA), Кватернюк Сергій Михайлович (UA)
(22) Дата подання заявки: 07.02.2025	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 21.08.2025	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 20.08.2025, Бюл.№ 34	(73) Володілець (володільці): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95 м. Вінниця 21021 (UA)

(54) ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИЙ СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ МАСИ ДЛЯ ВИСОКОМІЦНОГО СИНТЕТИЧНОГО ПАПЕРУ

(57) Реферат:

Екологічно чистий спосіб виготовлення маси для високоміцного синтетичного паперу включає використання папероподібного матеріалу, що складається з параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду, а також контактування поліаміду з рідиною-розчинником для його набухання, екструзію розчину через дрібнодисперсні форсунки, промивання волокон концентрованою сірчаною кислотою з концентрацією не менше 90 мас. % або димлячою сірчаною кислотою, розчинення суспензії волокон в осаджувальному середовищі, фільтрування, висушування та змішування з паперовою масою, екструзію та каландрування. Для підвищення екологічності та зміцнення синтетичного паперу порцію параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду змішують з тонкомеленою вапняково-каоліновою сумішшю з подрібненими поліолефіновими, поліпропіленовими чи іншими пластиковими відходами, а також допоміжними пластифікуючими і поверхнево-активними компонентами.

UA 160262 U

Корисна модель стосується паперової технології, є різновидом деревоощадливого екологічно чистого способу виготовлення синтетичного паперу з неорганічних природних речовин та органічних відходів і може бути використана у паперовій, будівельній, хімічній промисловості, військовій, ракетно-космічній, природоохоронній та інших галузях. Традиційна технологія виготовлення паперу базується на серії фізико-хімічних процесів обробки целюлози із деревної сировини, споживає значну кількість природних ресурсів, води, вугілля, газу, електроенергії та інших ресурсів, суттєво забруднює навколишнє середовище своїми токсичними викидами. При цьому попит на паперову продукцію збільшується, а в результаті - запасів лісових ресурсів стає усе менше, і це призводить до глобальних змін клімату на Землі. Разом з тим, запасів вапняків, каоліну і поліолефінових та інших пластикових відходів є багато. Проте, такий синтетичний (кам'яний) папір не є міцним, що обмежує його використання, зокрема у військовій та електротехнічній галузях.

Відомі способи виготовлення синтетичного екологічно чистого (кам'яного) паперу для захисту навколишнього середовища, зокрема: CN102226021B, CN1381521A, CN104861275B, CN102219950A, CN1651649, CN103833263A, CN101851365A, CN102226022A, CN106554161B, CN1378909 A, CN101864691A та інші.

Загальним недоліком цих способів є значна кількість інгредієнтів, зокрема, окремо пластифікаторів, хоч і розплавлені (розм'ячені) поліолефіни самі по собі, крім зв'язувальних властивостей, є пластифікаторами. Проте в ролі цих пластифікаторів часто виступає картопляний, пшеничний або кукурудзяний крохмаль, який, як продукт харчування, у значних обсягах не доцільно використовувати у виробництві паперу. Крім того, паперова маса має, частіше за все, містити голчастий (волокнистий) вапняк, приготування якого є складним, а також виготовлена маса для такого паперу не є міцною на розрив.

Відомий екологічно чистий спосіб виготовлення маси для синтетичного паперу, описаний в патенті України на корисну модель № 153521, м.кл. D21H 27/00, D21H 13/26 (2021.01), опубл. 01.03.2023, бюл. № 9.

Зазначений спосіб базується на підготовці і одночасному змішуванні у певних пропорціях суміші вапняку, каоліну, поліолефінових інгредієнтів і допоміжних компонентів, які містять поверхнево-активні речовини та мастила. Отриману суміш нагрівають при постійному перемішуванні до температури 160-190 °C і тиску 10~30 МПа протягом 20 хвилин. В результаті отримується в'язка біла маса, яка подається на шнековий екструдер, потім на Т-подібний каландр з поперечним та поздовжнім розтягуванням і далі після охолодження до T=5-30 °C маса готова для виготовлення сировини відповідного сорту плоского синтетичного паперу.

Недоліком аналогу є недостатня міцність на розрив виготовленого синтетичного (кам'яного) паперу, що зводить його широке використання, зокрема у військовій та електротехнічній галузях.

Відомі також низка способів, методів і процесів виготовлення композитних матеріалів, у тому числі і синтетичного паперу, для їх зміцнення на основі армування пара-ароматичними поліамідами або арамідними волокнами, зокрема: UA61947C2 (D21H 13/26), UA99105672A, EP0731859B1, CN1252113A, WO1996000323A1, CN103485241A, US6942757B1, US2999788A, US20210140108A1 та інші.

При цьому до ароматичних поліамідів, тобто арамідів або поліпарафенілен-терефталаміду - синтетичних волокон, що мають високу міцність (у п'ять разів міцніше від сталі, межа міцності - $\sigma_b=3620$ МПа), можна віднести капрон, нейлон, вуглецеві (карбонові) волокна, а особливо, кевлар. Усі вони мають подібну структуру, високий ступінь впорядкованості полімеру і міцність, що забезпечується міжмолекулярними водневими, ковалентними та пі-зв'язками.

Загальним недоліком відомих способів виготовлення маси для синтетичного паперу є екологічна недоцільність технологій змішування арамідних волокон або з деревною целюлозою, або із епоксидними чи іншими органічними термореактивними смолами.

Як найближчий аналог вибраний спосіб отримання високоміцного паперу з ароматичного поліаміду (патент JPH086277B2, м.кл. H05K1/0366; <https://patents.google.com/patent/JPH086277B2/en?q=JPH086277B2>), який включає використання папероподібного матеріалу, що складається з пара-ароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду та/або целюлози, контактування поліаміду з рідиною (розчинником) для його набухання, екструзію розчину через дрібнодисперсні форсунки (фільєри), промивання волокон концентрованою сірчаною кислотою з концентрацією не менше 90 мас. % або димлячою сірчаною кислотою, розчинення суспензії волокон в осаджувальному середовищі, фільтрування, висушування та змішування з паперовою масою, екструзію та каландрування.

Недоліком найближчого аналога є особливості технології виготовлення синтетичного паперу, яка базується здебільшого на базі композицій, зокрема деревної целюлози, чи

епоксидних та інших смол, які змішуються з арамідними волокнами, що суттєво обмежує галузі застосування такого композитного матеріалу, який є недеревозаощадливим.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення екологічно чистого способу виготовлення маси для високоміцного синтетичного паперу, в якому за рахунок використання замість целюлози або епоксидних чи інших термореактивних смол, доступних природних мінеральних матеріалів нерослинного походження, а саме: вапняків та каолінів, а також поліолефінових та інших пластикових відходів (зокрема, ПЕТ-пляшки, ПТФЕ-полімерів тощо) і додавання в паперову масу відповідних допоміжних пластифікуючих та поверхнево-активних інгредієнтів, а також арамідних волокон, досягається підвищення екологічності та міцності, що розширює галузь застосування.

Поставлена задача вирішується тим, що в екологічно чистому способі виготовлення маси для високоміцного синтетичного паперу, який включає використання папероподібного матеріалу, що складається з параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду, контактування поліаміду з рідиною-розчинником для його набухання, екструзію розчину через дрібнодисперсні форсунки, промивання волокон концентрованою сірчаною кислотою з концентрацією не менше 90 мас. % або димлячою сірчаною кислотою, розчинення суспензії волокон в осаджувальному середовищі, їх фільтрування, висушування та змішування з паперовою масою, екструзію та каландрування, згідно з корисною моделлю, для підвищення екологічності та зміцнення синтетичного паперу порцію параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду змішують з тонкомеленою вапняково-каоліновою сумішшю з подрібненими поліолефіновими, поліпропіленовими чи іншими пластиковими відходами, а також допоміжними пластифікуючими і поверхнево-активними компонентами.

Спосіб здійснюється таким чином.

Перед тим, як додати у змішувач, наприклад, типу BENBERI, суміш для виготовлення синтетичного паперу, здійснюють її механічну та фізико-хімічну підготовку. При цьому в основі суміші є очищений природний мінерал - вапняк, який складається переважно з карбонату кальцію. Також інгредієнтом цієї базової суміші є природний мінерал, збагачений каолін, який попередньо очищається від кварцитів. Рівень вологості вапняку і каоліну забезпечується не вище 1 %. Зневоднення (осушення) суміші здійснюється її нагріванням, наприклад, у піщаній бані до температури 100-120 °С. Осушену суміш вапняку (65-70 мас. %) та каоліну (10 мас. %) подають до млина і доводять рівень дисперсності не більше 0,5-1 мкм (процентні співвідношення подаються від кінцевої паперової маси (100 %) з врахуванням мас. % інших компонентів). Далі від млина тонкомелена суміш потрапляє до змішувача BENBERI.

Наступною операцією є додавання до тонкомеленої суміші поверхнево-активної речовини в околі 1-3 мас. %. Нею може бути касторова олія або поліфосфати. Як змішувач, можна використати або спіральний стрічковий, або роторний барабанний, або пневматичний високошвидкісний міксер зі швидкістю 300-900 об/хв. для повного перемішування та покращення поверхневої активності базової суміші. Далі у змішувач додають мастило 1-3 мас. %, яким може слугувати розплавлений віск, мінеральне масло або біла олива. Час високошвидкісного перемішування становить до 20 хв. при температурі 100-160 °С і тиску 10-30 МПа.

Після такої попередньої підготовки базової суміші додаються у змішувач тонкоподрібнені поліетиленові чи поліпропіленові (або їх суміш) відходи у кількості 15-20 мас. %. Доводять температуру інгредієнтів (компонентів) до $T=160-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, ретельно і безперервно перемішують до стану, коли подрібнені відходи переплавляються і отримується рівномірна в'язка біла маса. Далі у розплавлену суміш додають арамідні волокна до 5 мас. %, які готують перед цим за трьома стадіями:

1. Приготування прядильного розплаву з поліамідів з наступним видаленням з них домішок і бульбашок повітря;

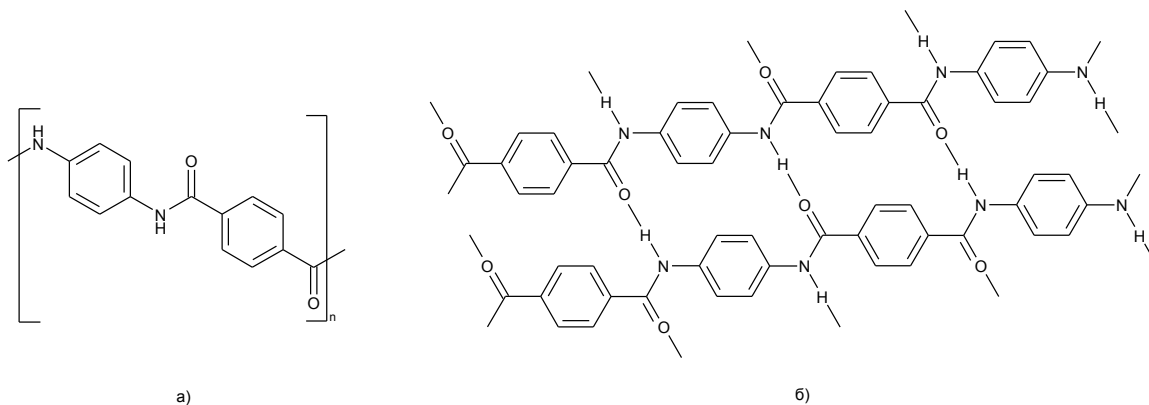
2. Формування волокна з розплаву з подальшим витягуванням в пластичному стані через фільтри і його термофіксацію;

3. За потреби - обробка сформованих волокон різними реагентами, замаслення, сушіння, крутіння, укладка, упаковка тощо.

Синтетичні волокна виготовляють у вигляді або моноволокон, або текстильного чи штапельного волокна, або технічних ниток. Залежно від виду вихідної сировини та умов його формування можна отримувати волокна з самими різними, заздалегідь заданими властивостями, і чим сильніше тягнути цівку в момент виходу її з фільтри, тим міцніше виходить волокно. При цьому синтетичні волокна іноді навіть перевершують по міцності сталевий дріт такої ж товщини.

1. Стадія підготовки сировини для арамідних волокон.

Виробництво арамідних волокон здійснюється з двох основних видів сировини: це ароматичний амін (наприклад, найпростіший анілін - $C_6H_5NH_2$), але для синтезу арамідів використовується саме парафенілендіамін - $1,4-C_6H_4(NH_2)_2$, і хлорид ароматичної кислоти (хлорангідриди карбонових кислот (ацилхлориди) - похідні карбонових кислот, в яких гідроксильна група - OH в карбоксильній групі - COOH замінена на атом(и) хлору. Загальна формула R - COCl, при цьому R - ароматичне кільце, наприклад $C_6H_4Cl_2O_2$ терефталойлхлорид, тобто хлорид терефталевої кислоти. В результаті синтезу цих двох сполук утворюється поліпарафенілен-терефталаміду, з іншою назвою - кевлар, який випускається під різними марками, наприклад, кевлар марки K-119 - підвищена втомна міцність, K-129 - для броні, K-AP(KM2) - надміцний для шоломів та бронежилетів. Він синтезується у розчині із мономерів фенолен-1,4-діаміну (парафенілендіамін) і терефталойлхлориду за допомогою реакції конденсації. Хімічна структура кевлару природним чином формує довгі прямі ланцюги-стрижні, щільно зв'язані між собою водневими зв'язками (але внутрішня структура базується на найміцніших ковалентних та пі-зв'язках) і це надає отриманому матеріалу необхідної жорсткості, неймовірно великої міцності, гнучкості та термостійкості. Вхідною сировиною для отримання синтетичного паперу, зокрема волокон капрону чи нейлону, може бути також капролактан. Зазначені інгредієнти слугують основою для арамідного полімеру. При цьому ароматичний амін і хлорид ароматичної карбонової кислоти змішують у певних співвідношеннях для утворення розчину мономеру. Цей розчин проходить реакцію, відому як ацилювання Фріделя-Крафтса. В результаті цієї реакції утворюється арамідний полімер. Хід реакції ретельно контролюється, щоб досягти запланованої молекулярної маси та механічних властивостей жорсткого полімеру, зокрема: міцність на розтяг - 3650 МПа; щільність (густина) - $1,44 \text{ г/см}^3$; міцність синтетичного волокна досягає $1,2 \text{ Гн/м}^2$ або розривна міцність - $280-550 \text{ кг/мм}^2$; високоеластична деформація становить від 2 до 1000 %; діаметр волокна - 5-11 мкм, а його довжина в околі від 0,5 до 1 мм.



Елементарна ланка (а) та структура (б) арамідного полімеру
2. Стадія полімеризації та прядіння арамідних волокон.

Потім отриманий арамідний полімер розчиняють у розчиннику, наприклад, у спирті або ацетоні. Далі технологія мокрого прядіння передбачає екструзію розчину арамиду через дрібнодисперсні форсунки, які випускають розчин арамиду в коагуляційну ванну. У ній полімерні ланцюги застигають у вигляді волокон. Потім волокна промивають (це може бути змішаний розчинник на основі концентрованої сірчаної кислоти), розтягують і намотують на бобіни. Отримані таким чином арамідні волокна мають надзвичайну міцність на розрив і термостійкість.

3. Формування листів арамідного паперу.

При змішуванні арамідних волокон з водою і сполучною речовиною утворюється волокниста дисперсія. При цьому потрібно вилити волокнисту дисперсію на формувальну сітку і дати воді стекти з дисперсії. На формувальній решітці утвориться рівномірний шар арамідних волокон. Потім отриману консистенцію волокон сушать і це може бути основою для арамідного паперу зі структурою, зазначеною вище.

Отже, після додавання у змішувач порції арамідних волокон отримана маса з усіх інгредієнтів, за умов безперервного змішування, подається далі у шнековий екструдер і потім у каландр з Т-подібною прес-формою. При цьому екструзійне обладнання, здебільшого, є двошнековим зі швидкістю обертання подавальної машини в околі 8-30 об/хв. Температура екструзії - $90-13^\circ\text{C}$. Далі, за потреби, від Т-подібного каландра маса направляється у чотиривальковий блок на подальше каландрування при температурі $160-180^\circ\text{C}$, та розтягування в'язкої маси через вальці, здійснюючи спочатку повздовжнє, а потім поперечне розтягування

для отримання синтетичного паперу з двонаправленою міцністю та необхідною товщиною до 0,1 мм або більше.

Наступним етапом підготовленої плоскої маси є її охолодження до $T=5-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, потім сушіння за допомогою, наприклад, фену та формування необхідного листового матеріалу з допомогою різальної машини (верстата) і подальшого пакування.

За потреби отримання бажаної споживчої якості кінцевого продукту, тобто синтетичного паперу, до маси можна додати природні антиоксиданти, барвники, пластифікатори тощо.

При цьому, на відміну від інших відомих способів отримання синтетичного паперу, у корисній моделі замість термопластифікованого крохмалю застосовується природній каолін (до 10 мас. %), який у сукупності з поверхнево-активними речовинами, мастилами та поліолефіновими чи іншими пластиковими відходами, зазначеними вище, надають масі для синтетичного паперу необхідної пластичності, рівномірності та площинності з можливістю ефективного формування виробу (плоских листів синтетичного паперу), а замість спеціального вапняку з волокнисто-голчастою структурою застосовуються саме арамідні волокна, які надають отриманій паперовій масі відповідної структури та необхідної міцності.

Спосіб за корисною моделлю забезпечує підвищення екологічності та міцності, що суттєво розширює функціональні можливості отриманого синтетичного надміцного паперу, особливо у військовій (можливість виробництва надміцних, легких та куленепробивних бронежилетів, шоломів, наколінників, а також матеріал для конструкцій безпілотних літальних апаратів тощо), електротехнічній (забезпечення відмінних електроізоляційних і механічних властивостей) та інших галузях, зокрема: будівельні матеріали; виробництво армованих шин; виготовлення мідних та оптоволоконних кабелів; гідротехнічні та газотехнічні системи високого тиску; авіаційна та космічна техніка; кораблебудування; протезування та ортопедичні вироби; засоби індивідуального захисту для армії, силових структур та осіб, які працюють у екстремальних умовах; тканинні бронепакети; вставки для бронювання автомобілів; зміцнюючі шари у композитних матеріалах; міцні та термостійкі рукавички; спортивне взуття; дифузори акустичних динаміків; струни; барабани; антипригарне покриття; мотузки, аж до канатів для підвісних мостів; гальмівні колодки; спортивний інвентар: хокейні клюшки, лижні палиці тощо; спортивний одяг та обладнання; виробництво монококів Formula one та ін.

Реалізація корисної моделі відповідає сучасній національній політиці розвитку низьковуглецевої промисловості (концепції декарбонізації економіки) і має широкі технологічні та ринкові перспективи.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Екологічно чистий спосіб виготовлення маси для високоміцного синтетичного паперу, що включає використання папероподібного матеріалу, що складається з параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду, а також контактування поліаміду з рідиною-розчинником для його набухання, екструзію розчину через дрібнодисперсні форсунки, промивання волокон концентрованою сірчаною кислотою з концентрацією не менше 90 мас. % або димлячою сірчаною кислотою, розчинення суспензії волокон в осаджувальному середовищі, фільтрування, висушування та змішування з паперовою масою, екструзію та каландрування, який **відрізняється** тим, що для підвищення екологічності та зміцнення синтетичного паперу порцію параароматичних поліамідних волокон поліпарафенілен-терефталаміду змішують з тонкомеленою вапняково-каоліновою сумішшю з подрібненими поліолефіновими, поліпропіленовими чи іншими пластиковими відходами, а також допоміжними пластифікуючими і поверхнево-активними компонентами.