

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;  
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;  
О.А. Мисюров, соискатель;  
С.А. Дашкевич, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и за рубежом характеризуется постоянным наращиванием объемов производства клееных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. Крупнотоннажными потребителями высококачественной бумажной и картонной продукции являются полиграфическая, фармацевтическая, пищевая, мебельная, строительная и другие отрасли промышленности.

Особую актуальность приобретают массовые виды бумаги и картона, обладающие высокой гидрофобностью. Для их получения используют различные природные пастообразные продукты (получают на основе модифицированных видов канифоли) и синтетические эмульсии (производят на основе димеров алкилкетенов).

Однако синтетические эмульсии, выпускаемые за рубежом в виде эмульсий АКД различного состава (имеют торговые марки Flousize-200, FennoSize KD 225 UP, AKD KV 150 HP и др.), постепенно вытеснили модифицированные виды канифоли марок ТМ и ЖМ, а также Sacocell-309. Основными причинами масштабного использования импортных синтетических эмульсий вместо модифицированных видов канифоли являлись: 1) исключение из технологии дополнительной стадии приготовления рабочих эмульсий; 2) достижение гидрофобизирующего эффекта без использования электролита (технического глинозема, сульфата алюминия и др.) [1, 2].

Использование синтетических эмульсий основано на протекании химических реакций между гидроксильными группами целлюлозы с димерами алкилкетенов, присутствующих в эмульсиях АКД. Эти реакции протекают во второй группе сушильных цилиндров бумагоделательных (картоноделательных) машин, когда их температура достигает 130–135 °С. Результатом химического взаимодействия является образование на волокнах гидрофобных бета-кетозэфиров. Однако применение синтетических эмульсий является оправданным для проклейки целлюлозных суспензий (первичных волокнистых полу-

фабрикатов), а эффективность их применения для макулатурных суспензий (вторичных волокнистых полуфабрикатов) значительно уступает по сравнению с целлюлозными суспензиями. Поэтому синтетические эмульсии обладают избирательным действием на проклеиваемые волокнистые суспензии.

Применение канифольных эмульсий в отличие от синтетических является эффективным не только для целлюлозных суспензий, но и для макулатурных. Их универсальность позволяет рассматривать этот вид проклеивающих веществ в качестве перспективных. Процесс проклейки бумаги и картона основан на электростатическом взаимодействии проклеивающих комплексов с волокнами (целлюлозными и макулатурными). Последующее их плавление и спекание при температуре 115–120 °С, достигаемой на стадии сушки бумаги и картона, приводит к формированию на поверхности волокон гидрофобной пленки.

Поэтому в отличие от синтетических эмульсий канифольные являются универсальными, поскольку их гидрофобизирующий эффект не зависит от вида используемого волокнистого полуфабриката – первичного (целлюлозы) или вторичного (макулатуры). Однако гидрофобизирующее действие проклеивающих комплексов на бумагу и картон существенно зависит от их дисперсности и электрокинетического потенциала и, следовательно, от характера коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между частицами дисперсной фазы канифольных эмульсий и положительно заряженными формами гидроксо соединений, введенными в волокнистую суспензию с раствором электролита. Важное значение имеет строение частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях. Их структура зависит от вида и количества модифицирующего вещества, введенного в структуру смоляных кислот канифоли (живичной, талловой и экстракционной) [3].

Процесс модифицирования смоляных кислот канифоли осуществляли путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций  $C_{10}$ – $C_{18}$  ( $C_{12}$ – $C_{14}$ ) с последующей нейтрализацией (полной или частичной) раствором едкого натра (концентрация 21 %) свободных смоляных кислот, приводящих к образованию нейтральных или высокосмоляных канифольных продуктов.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы в присутствующих дисперсных системах и представляющих собой новые модифицированные канифольные продукты, осуществляли с использованием веществ

различной природы. Последние способны оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы, присутствующих в новых синтезированных канифольных продуктах. К перспективным веществам относятся, по нашему мнению, казеинат аммония, поверхностно-активные вещества (ПАВ), латексные дисперсии и модифицированные виды крахмала.

Высокосмоляные модифицированные канифольные продукты отличаются от нейтральных тем, что их используют для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах [1–4]. Нейтральные канифольные эмульсии проявляют свою эффективность в кислой среде, когда значения рН проклеенных волокнистых суспензий находятся в диапазоне 4,8–5,2.

Смещение процесса проклейки из кислой области (существующая технология) в нейтральную и слабощелочную (предлагаемая технология) способствует не только повышению качества бумаги и картона [1, 2], но и одновременному решению двух актуальных проблем [3]: 1) импортозамещение; 2) ресурсосбережение.

Научный и практический интерес представляют нейтральные и высокосмоляные модифицированные канифольные продукты и полученные на их основе эмульсии, поскольку их применение в технологии бумаги и картона имеет характерные преимущества, отражающиеся на достигаемых положительных технико-экономических и экологических эффектах.

Процесс модифицирования смоляных кислот канифоли осуществляли путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций  $C_{10}$ – $C_{18}$  ( $C_{12}$ – $C_{14}$ ).

Цель исследования – изучить физико-химические свойства новых синтезированных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов и полученных на их основе эмульсий в зависимости от расходных и режимных параметров протекающих процессов нейтрализации и стабилизации.

Канифольные эмульсии должны обладать комплексом свойств. Они должны сохранять высокую стабильность в течение длительного времени как в статических условиях, так и при механическом перемешивании и перекачивании насосами.

Приготовление канифольных эмульсий основано на смешивании (разбавлении) водой синтезированных новых видов пастообразных модифицированных продуктов до необходимых рабочих концентраций. Канифольные эмульсии представляли собой дисперсные си-

системы, для которых дисперсной фазой являлись частицы модифицированной канифоли, а дисперсионной средой – вода.

Рабочая концентрация канифольных эмульсий составляла 2–5 %, что обусловлено следующими особенностями применения в производственных условиях в технологии бумаги и картона: 1) возможностью использования действующего унифицированного оборудования без установки дополнительных специальных аппаратов и устройств; 2) целесообразностью применения дозирующих устройств, имеющихся на предприятиях и позволяющих вводить в волокнистые суспензии канифольные эмульсии в необходимом количестве. Критерием оценки количества дозируемых канифольных эмульсий является придание бумаге и картону необходимой степени гидрофобности.

Разработанные способы нейтрализации смоляных кислот, присутствующих в новых видах модифицированной канифоли, позволили получить на их основе высокосмоляные и нейтральные эмульсии, отличающиеся технологией их применения в технологии бумаги и картона.

Сущность способа нейтрализации заключается в управлении содержания в синтезированных канифольных продуктах смоляных кислот, находящихся в свободной ( $-\text{COOH}$ ) и натриевой ( $-\text{COONa}$ ) формах. Это достигается использованием раствора едкого натра, от расхода которого зависит соотношение свободных и нейтрализованных модифицированных смоляных кислот. Для нейтральных канифольных продуктов количество нейтрализованных смоляных кислот достигает  $90 \pm 5$  %, а свободных – не превышает 10 %. Полученные образцы высокосмоляных продуктов содержат  $65 \pm 5$  % нейтрализованных и  $35 \pm 5$  % свободных смоляных кислот.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в дисперсных системах и представляющих собой синтезированные канифольные продукты, осуществляли введением стабилизирующих веществ различной природы [5]. В зависимости от природы стабилизирующего вещества в дисперсную систему вводили различное его количество, мас. %: 1,0–19,0 и 1,5–13,0 для высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов соответственно.

Физико-химические свойства высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов определяли по стандартным методикам [6].

Для стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных продуктах, использовали казеинат аммония по ТО РБ 00280198-01-297, поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде лаурилсульфата натрия по ГОСТ Р50472-93 (ISO 6121-88), ла-

тексную дисперсию Sturofan 5590F и крахмал модифицированный МК-1 (далее – крахмал) по ТУ ВУ 812000247.007-2013.

Установлено, что физико-химические свойства синтезированных образцов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов зависят от степени нейтрализации свободных смоляных кислот, природы и концентрации стабилизирующего вещества. Полученные на их основе 2–5 %-ные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) отличаются значениями рН и агрегативной устойчивостью. Агрегативную устойчивость канифольных эмульсий определяли визуально путем наблюдения за 2 %-ной анализируемой пробой, помещенной в цилиндр объемом 100 см<sup>3</sup>, в течение определенного промежутка времени до появления коагуляционного процесса. Результаты исследования представлены в таблице.

**Таблица 1 – Физико-химические свойства высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов и полученных на их основе эмульсий в зависимости от природы и концентрации (С, % мас.) стабилизирующего вещества**

Но- мер об- разца	Стабилизирующее вещество		Модифицированный канифольный продукт			Канифольная эмульсия	
	Природа	С, % мас.	Содержание сухого вещества, %	С <sub>своб.</sub> , %	Кислот- ное число, мг КОН/г	рН	Агрегативная устойчивость
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Высокосмоляные канифольные продукты и эмульсии</i>							
1в	Казеи- нат аммония	16,0	49,6	38,0	62,7	9,1	Высокая
2в		19,0	50,4	38,4	63,5	9,5	
3в	ПАВ	1,0	48,6	34,7	56,8	8,5	
4в		2,0	44,9	33,2	55,4	8,3	
5в		3,0	55,4	28,5	49,3	8,7	
6в		4,0	62,7	36,6	60,3	8,9	
7в	Латекс- ная диспер- сия	1,0	63,8	30,0	58,0	8,1	Высокая
8в		1,5	66,0	31,8	54,8	8,2	
9в		2,0	64,2	29,5	52,6	8,2	Средняя
10в		2,5	65,8	25,1	46,4	8,4	
11в	Крахмал	2,0	51,0	33,1	55,1	8,4	Низкая
12в		3,0	51,8	26,2	47,8	8,3	
13в		4,0	49,4	28,7	46,7	8,2	Отсутствует
<i>Нейтральные канифольные продукты и эмульсии</i>							
1н	Казеи- нат ам- мония	10,0	63,4	13,4	29,5	9,7	Высокая

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
2н	ПАВ	13,0	66,7	15,0	30,2	9,6	Высокая
4н		2,0	52,0	10,2	23,4	9,3	
5н		3,0	56,7	13,5	29,5	9,4	
8н	Латекс- ная дис- персия	1,5	59,3	9,4	20,7	9,5	Средняя
9н		2,0	60,6	12,6	25,3	9,6	
11н	Крахмал	2,0	48,7	8,7	20,1	9,4	
12н		3,0	50,4	13,3	26,7	9,3	

Канифольные эмульсии обладают, как видно из таблицы, высокой агрегативной устойчивостью, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, либо средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или отсутствует (не более 2–3 ч).

Установлено, что повышению агрегативной устойчивости нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий способствует присутствие в дисперсных системах необходимого количества исследуемых видов стабилизирующих веществ, что не противоречит известным данным [5]. Получено, что новые высокосмоляные канифольные эмульсии (образцы 1в–13в) имеют рН в диапазоне 8,1–9,5, что соответствует диапазону рН известных аналогов. Установлено, что новые нейтральные канифольные эмульсии (образцы 1н, 2н, 4н, 8н, 9н, 11н и 12н) имеют рН в диапазоне 9,3–9,7, что соответствует диапазону рН известных импортных аналогов.

Новые высокосмоляные канифольные эмульсии в отличие из известных аналогов обладают улучшенной (*высокой*) агрегативной устойчивостью в тех случаях, когда частицы дисперсной фазы содержат в структуре адсорбционного слоя молекулы следующих стабилизирующих веществ: казеинат аммония (образцы 1в и 2в), ПАВ (образцы 3в–5в) и латексную дисперсию (образцы 7в и 8в). Аналогичная тенденция наблюдается для нейтральных канифольных эмульсий.

Установлено, что агрегативная устойчивость исследуемых образцов высокосмоляных канифольных эмульсий характеризует их стабильность при хранении и зависит от концентрации стабилизирующего вещества С, мас. %, и его природы. Агрегативная устойчивость канифольных эмульсий не является одинаковой и отличается, поскольку может быть высокой, средней, низкой или отсутствовать. Исследуемые высокосмоляные канифольные эмульсии обладают следующими видами стабильности:

– *высокая* (не менее 30 сут):

С = 16,0–19,0 мас. % для казеината аммония;

С = 1,0–3,0 мас. % для ПАВ;

$C = 1,0-1,5$  мас. % для латексной дисперсии;  
– *средняя* (не менее 7 сут):  
 $C \leq 10,0$  мас. % для казеината аммония;  
 $C \geq 4,0$  мас. % для ПАВ;  
 $C = 2,0-2,5$  мас. % для латексной дисперсии;  
 $C = 1,5-2,0$  мас. % для крахмала;  
– *низкая* (не менее 1 сут):  
 $C = 2,5-3,0$  мас. % для крахмала;  
– *отсутствует* (не более 2–3 ч):  
 $C \geq 4,0$  мас. % для крахмала.

Таким образом, разработана технология получения высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов и приготовления на их основе эмульсий. Определены основные физико-химические свойства исследуемых продуктов и эмульсий в зависимости от расходных параметров процессов нейтрализации и стабилизации. Изучено влияние вида и концентрации стабилизирующих веществ на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий (высокосмоляных и нейтральных); установлена следующая убывающая последовательность: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал. Высокой агрегативной устойчивостью обладают высокосмоляные канифольные эмульсии, содержащие в структуре частиц дисперсной фазы следующие стабилизирующие вещества: казеинат аммония (16,0–19,0 мас. %), ПАВ (1,0–3,0 мас. %) или латексную дисперсию (1,0–1,5 мас. %). Получено, что крахмал (2,0–3,0 мас. %) снижает агрегативную устойчивость канифольных эмульсий от высокой до средней (2,0 мас. %) или низкой (3,0 мас. %), а при увеличении его концентрации от 3,0 до 4,0 мас. % она не превышает 2–3 ч, что свидетельствует об ее отсутствии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона : монография. – Минск : БГТУ, 2009. – 394 с.
2. Черная Н.В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В. Технология производства бумаги и картона. – Минск : БГТУ, 2013. – 435 с.
3. Черная Н.В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах : монография. – Минск : БГТУ, 2003. – 345 с.
4. Чижов Г. И. Новые направления в использовании алюминия в производстве бумаги // Обзорная информация: Целлюлоза, бумага и картон. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. – 48 с.
5. Чернышева Т.В., Черная Н. В., Герман Н.А., Дашкевич С.А. Влияние стабилизирующего вещества на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий и их гидрофобизирующие свойства // Техно-

логия органических веществ : материалы 86-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] БГТУ / отв. за издание И. В. Войтов; Минск: БГТУ, 2022. – С. 56–61.

6. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.

УДК 676.2.017.63:665.947.2

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;  
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;  
О.А. Мисюров, соискатель;  
С.А. Дашкевич, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ**

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

Существующая технология гидрофобизации бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) конкретного вида канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и раствора электролита.

Широко применяемые импортные канифольные эмульсии (нейтральные – ТМ, ЖМ, Мерсайз, Рехлііта и др.; высокосмоляные – Sacocell-309, Marlos и др.) отличаются структурой частиц дисперсной фазы, поскольку для модифицирования смоляных кислот применяют различные соединения, к числу которых наиболее часто используемых относятся малеиновый ангидрид, моноэтилцеллозольвмалеинат и