

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. В. Черная

**ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
КЛЕЕННЫХ ВИДОВ
БУМАГИ И КАРТОНА**

Монография

Минск 2009

УДК 676.2.024.7

ББК 35.77

Ч-49

Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона : монография / Н. В. Черная. – Минск : БГТУ, 2009. – 394 с. – ISBN 978-985-434-869-8.

В монографии впервые изложены теоретические основы, особенности производства клееных видов бумаги и картона по ресурсосберегающей технологии за счет обеспечения пептизации крупнодисперсных и электронейтральных коагулятов и последующего получения из них новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Приведенные результаты промышленного использования разработанной ресурсосберегающей технологии на бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и за рубежом подтверждают необходимость смещения процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц, обеспечивающий повышение технико-экономических и улучшение экологических показателей производства.

Предназначена для студентов, аспирантов, магистрантов, научных сотрудников вузов и научно-исследовательских институтов, а также специалистов целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности.

Табл. 84. Ил. 90. Библиогр. – 445.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

- Капуцкий Ф. Н. заведующий отделом физикохимии полисахаридов и физической химии модификации целлюлозы НИИ ФХП БГУ, академик НАН Беларуси, профессор, доктор химических наук;
- Корочкин Л. С. директор научно-технического унитарного предприятия «Криптотех» Департамента Гознака Министерства Финансов Республики Беларусь, доктор технических наук

ISBN 978-985-434-869-8

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009

© Черная Н. В., 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 6 |
| ВВЕДЕНИЕ | 7 |
| ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 10 |
| 1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА | 13 |
| 1.1. Развитие теоретических основ и современные представления о проклейке бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли | 13 |
| 1.2. Виды, свойства и особенности применения гидродисперсий модифицированной канифоли..... | 24 |
| 1.3. Технологические особенности канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах | 42 |
| 1.4. Виды, свойства и особенности применения катионных полиэлектролитов для решения технологических, экономических и экологических проблем..... | 46 |
| 1.5. Научные и технические проблемы совершенствования технологического процесса проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли..... | 58 |
| Выводы по главе 1 | 60 |
| 2. ПЕПТИЗАЦИЯ КОАГУЛЯТОВ. СВОЙСТВА ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ | 61 |
| 2.1. Роль процесса пептизации при проклейке бумаги и картона | 61 |
| 2.2. Влияние гидроксосоединений алюминия на свойства коагулятов и их способность пептизироваться | 63 |
| 2.3. Обеспечение пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли | 69 |
| 2.4. Свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов | 81 |
| 2.5. Теоретические основы и технология обеспечения пептизации коагулятов..... | 89 |
| Выводы по главе 2 | 115 |

| | |
|---|-----|
| 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ | 116 |
| 3.1. Строение структурных единиц дисперсной фазы и коллоидно-химические свойства гидродисперсий модифицированной канифоли | 116 |
| 3.2. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии электролита | 119 |
| 3.3. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии катионных полиэлектролитов | 153 |
| 3.4. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии электролита и катионного полиэлектролита | 158 |
| 3.5. Особенности коллоидно-химических взаимодействий компонентов при проклейке бумаги и картона в режимах гомотоагуляции и гетероадагуляции | 170 |
| Выводы по главе 3 | 177 |
| 4. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ КАНИФОЛЬНОЙ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДАХ | 178 |
| 4.1. Роль процесса гетероадагуляции в технологии клееных видов бумаги и картона..... | 178 |
| 4.2. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – электролит» | 180 |
| 4.3. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – катионный полиэлектролит» | 220 |
| 4.4. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – электролит – катионный полиэлектролит» | 222 |
| Выводы по главе 4 | 231 |
| 5. ТЕХНОЛОГИЯ КЛЕЕНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ | 233 |
| 5.1. Особенности проклейки бумаги и картона в режимах гомотоагуляции и гетероадагуляции пептизированных частиц | 233 |
| 5.2. Технологическая схема канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц | 234 |

| | |
|---|------------|
| 5.3. Организация основных узлов технологической схемы | 240 |
| Выводы по главе 5 | 278 |
| 6. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯ- МИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ | 280 |
| 6.1. Вид и свойства волокнистого сырья | 280 |
| 6.2. Композиционный состав бумаги и картона по волокну | 284 |
| 6.3. Кислотность и температура волокнистой суспензии | 289 |
| 6.4. Вид и расход гидродисперсии модифицированной канифоли | 293 |
| 6.5. Вид и расход наполнителя | 300 |
| 6.6. Соотношение между расходами гидродисперсий модифи- цированной канифоли и электролита | 301 |
| 6.7. Вид и расход катионного полиэлектролита | 302 |
| 6.8. Последовательность введения химикатов в основной тех- нологический поток..... | 307 |
| 6.9. Режимы формования, прессования и сушки бумаги и кар- тона..... | 320 |
| 6.10. Качество производственной воды..... | 323 |
| Выводы по главе 6 | 324 |
| 7. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЕНЫХ ВИ- ДОВ БУМАГИ И КАРТОНА В РЕЖИМЕ ГЕТЕРОАДАГУ- ЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ..... | 325 |
| 7.1. ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь | 325 |
| 7.2. ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”»..... | 333 |
| 7.3. ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”»..... | 341 |
| 7.4. ОАО «Бумажная фабрика “Герой Труда”» | 345 |
| 7.5. ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат»..... | 348 |
| Выводы по главе 7 | 350 |
| ЛИТЕРАТУРА | 351 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение в технологии клееных видов бумаги и картона нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита (соединения алюминия) диктует необходимость комплексного решения технико-экономических и экологических проблем. Это объясняется пониженными адгезионными свойствами проклеивающих комплексов, роль которых выполняют разновеликие, крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты, и протеканием процесса проклейки в режиме гомокоагуляции.

Автором монографии впервые выдвинута и доказана научная концепция смещения процесса проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет пептизации (деагрегирования) коагулятов и получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц, способных равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон.

Приведенный анализ научной литературы по теории и технологии клееных видов бумаги и картона свидетельствует о способности коагулятов к пептизации. Для этого, как показано в монографии, необходимо управлять процессом электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли. Представлены научное обоснование и разработанная автором технология обеспечения пептизации коагулятов и получения из них пептизированных частиц. Показано, что размеры, структура, электрокинетический потенциал и адгезионные свойства последних зависят от характера протекающих коллоидно-химических взаимодействий. Разработанные практические рекомендации по обеспечению гетероадагуляции пептизированных частиц позволили автору доказать возможность производства клееных видов бумаги и картона по ресурсосберегающей технологии, обеспечивающей экономию применяемых гидродисперсий модифицированной канифоли на 30–40% и снижение удельных расходных норм электролита в 1,5–4,0 раза.

При написании монографии автором учтены ценные советы профессора В. Л. Колесникова и официальных рецензентов – академика НАН Беларуси, доктора химических наук Ф. Н. Капуцкого и доктора технических наук Л. С. Корочкина. Автор глубоко признателен профессору И. М. Жарскому и доценту А. И. Ламоткину за помощь и содействие в создании рукописи монографии.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мировая целлюлозно-бумажная промышленность выпускает свыше 700 видов клееных бумаг и картонов, отличающихся потребительскими свойствами (гидрофобность, прочность, влагопрочность и т. д.). Они широко используются для изготовления документов и архивных материалов, в химической, электро- и радиотехнической, полиграфической, мебельной, пищевой, строительной, автомобильной, автотракторной и других отраслях промышленности.

Для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности применяются различные нейтральные и высокосмоляные гидродисперсии модифицированной талловой и живичной канифоли, полученные из пастообразных канифольных продуктов путем разбавления их водой и отличающиеся коллоидно-химическими и проклеивающими свойствами. При этом смоляные кислоты модифицируют различными соединениями (малеиновый ангидрид, моноэтилцеллозольмалеинат, моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических спиртов, моно-, ди- и триэтаноламин и т. д.), а также изменяют степень их нейтрализации и условия стабилизации частиц дисперсной фазы.

Поэтому использование для проклейки волокнистой суспензии различных проклеивающих материалов на канифольной основе позволяет значительно расширить ассортимент и область применения клееных видов бумаги и картона за счет проклейки волокнистой суспензии в кислой (рН 4,8–5,2) и нейтральной (рН 6,5–7,2) средах.

За 200-летнюю практику применения проклейки, дошедшую до наших дней, на всех этапах в разные годы ее становления и развития огромный вклад в теорию и технологию клееных видов бумаги и картона внесла плеяда выдающихся зарубежных ученых и инженеров: Вурстер, Бруно, Вигер, Хауг, Джайме, Шюц, Клаудиц, Гарольд, Эман, Зибер, Хейзер, Прайс и многие другие. Следует отметить таких замечательных ученых, как Л. П. Жеребов, Я. Г. Хинчин, С. С. Воюцкий, С. Н. Иванов, В. Л. Колесников, А. П. Петров, И. И. Богоявленский, Г. И. Чижов, Н. П. Перекальский, И. Г. Кулиев, Д. В. Тищенко, Г. Д. Харлампович, Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский и В. В. Тесленко.

Одной из основных нерешенных научных и технических проблем при проклейке бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли является повышение дисперсности и электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов с последующим обеспечением равномерного распределения их монослоем на поверхности

отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Следствием этого является смещение процесса проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции.

Существующая технология клееных видов бумаги и картона основана на протекании процесса электролитной коагуляции в области критических значений дзета-потенциала проклеивающих комплексов, роль которых выполняют электронейтральные коагулюмы различной структуры. Они образуются в волокнистой суспензии в результате коллоидно-химического взаимодействия отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы гидродисперсий модифицированной канифоли с ионами-коагуляторами ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$), введенными в дисперсную систему, как правило, в избыточном количестве с раствором электролита. Образовавшиеся коагулюмы после агрегирования формируют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Коагуляты обладают невысокими адгезионными свойствами. Поэтому степень удержания их в структуре бумаги и картона не превышает 58%. Протекание процесса проклейки бумаги и картона в режиме *гомокоагуляции* не позволяет минимизировать затраты химикатов.

Кроме того, коагуляты снижают межволоконные силы связей, что уменьшает прочность бумаги и картона и диктует необходимость дополнительного использования упрочняющих добавок, к числу которых относятся катионные полиэлектролиты. Последние при определенных условиях могут оказывать положительное или отрицательное флокулирующее действие на проклеенную волокнистую суспензию.

Поэтому проклейка бумаги и картона в режиме гомокоагуляции снижает технико-экономические и экологические показатели бумажных и картонных предприятий.

Современные теоретические представления о процессе проклейки бумаги и картона объясняют эффект гидрофобизации за счет адгезии проклеивающих комплексов на поверхности волокон на основе координационной и электростатической теории, а также теории гидроксида алюминия. Эти теории не противоречат, а дополняют друг друга. Однако они имеют три существенных недостатка.

Во-первых, при формировании коагулятов в области критических значений дзета-потенциала при определенных значениях рН дисперсной системы рассматривается участие в коагуляционном процессе только коагулюмов, полученных в присутствии только гексаакваалюминиевых ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, и не учитываются коллоидно-химические

взаимодействия между частицами дисперсной фазы гидродисперсии модифицированной канифоли и присутствующими такими формами гидроксосоединений алюминия, как $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

Во-вторых, не рассматривается возможность пептизации (деагрегирования) коагулятов и не решена проблема восстановления проклеивающих свойств коагулюмов и получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Последние, как впервые показано в монографии, способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон, а также обеспечивать протекание процесса проклейки бумаги и картона в режиме *гетероадагуляции* пептизированных частиц.

В-третьих, отсутствие научного обоснования и практических рекомендаций о проведении процесса канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах в режиме гетероадагуляции не позволяет уменьшить удельные расходные нормы гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита.

Теоретические и экспериментальные исследования позволили автору впервые выявить пути устранения основной научной и технической проблемы, решение которой направлено на разработку технологии управления дисперсностью, структурой и электрокинетическим потенциалом проклеивающих комплексов и обеспечение не только повышения качества клееных видов бумаги и картона, но и снижения материальных затрат на их проклейку при одновременном повышении экологичности бумажных и картонных предприятий.

Представленные в монографии материалы позволили автору впервые доказать выдвинутую им научную концепцию восстановления проклеивающих свойств коагулюмов, формирующих крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты. Для этого, как показано в монографии, необходимо управлять коллоидно-химическими взаимодействиями компонентов при проклейке бумаги и картона, позволяющими влиять на процесс электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли и в дальнейшем обеспечивать не только пептизацию образовавшихся коагулятов, но и гетероадагуляцию новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных пептизированных частиц на поверхности целлюлозных волокон. Такая технология проклейки бумаги и картона относится к ресурсосберегающим и обеспечивает комплексное решение технико-экономических и экологических проблем на предприятиях.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГМК – гидродисперсия модифицированной канифоли
ГНК – гидродисперсия немодифицированной канифоли
ГСА – гидроксосоединения алюминия
ТМ – нейтральная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 180 нм и ξ -потенциалом $-73,0$ мВ
ЖМ – нейтральная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 196 нм и ξ -потенциалом $-70,5$ мВ
ТМВС-2 – нейтральная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 175 нм и ξ -потенциалом $-45,6$ мВ
ЖМ – нейтральная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 196 нм и ξ -потенциалом $-70,5$ мВ
ТМВС-2Н – высокосмоляная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 180 нм и ξ -потенциалом $-25,4$ мВ
ТМАС-3Н – высокосмоляная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 185 нм и ξ -потенциалом $-30,8$ мВ
Sacocell-309 – высокосмоляная ГМК, содержащая частицы дисперсной фазы со средним диаметром 216 нм и ξ -потенциалом $-86,6$ мВ
ПДМДААХ – полидиметилдиаллиламмоний хлорид
ППЭС – полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола
СА МХ ДМАПА – сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламмминопропилакриламида
 C_m – порог медленной коагуляции ГМК и ГНК
 C_b – порог быстрой коагуляции ГМК и ГНК
 μ_i – химический потенциал i -го компонента
 n_i – количество молей i -го компонента
 h_0 – толщина прослойки дисперсионной среды между двумя частицами дисперсной фазы
 U_c – глубина первичного минимума
 U_{mol} – энергия взаимодействия двух частиц на единицу зазора площади между ними
 $U(h_0)$ – удельная энергия взаимодействия частиц дисперсной фазы на расстоянии h_0
 $U_{сф}$ – энергия притяжения двух сферических частиц
 G – энергия Гиббса
 S – энтропия
 p – давление в пленке

p_0 – гидростатическое давление в окружающей пленку фазе, частью которой является данная пленка

σ – межфазная поверхностная энергия

F_s – свободная поверхностная энергия

$S_{\text{эф}}$ – эффективная площадь контакта частиц

N – количество коагулюмов, образовавших коагулят

Z – координационное число коагулята

U_a – средняя энергия взаимодействия пары частиц в контакте

$H_{1/e}$ – высота «атмосферы» частиц, на которой их концентрация убывает в e раз

ρ_0 – плотность дисперсионной среды

ρ – плотность частицы дисперсной фазы

γ – число молекул на 1 см^2 поверхностного слоя

ν_3 – концентрация золя

δ – толщина диффузного слоя

k – удельная электропроводность дисперсионной среды

T – абсолютная температура

η – вязкость дисперсионной среды

$t_{\text{сед}}$ – время установления седиментационного равновесия

H – энтропия дисперсной системы

n_a – концентрация частиц в агрегированном состоянии

$n_{\text{п}}$ – концентрация частиц в пептизированном состоянии

r – радиус частицы

R – расстояние между центрами двух частиц

n_{Σ} – суммарное число агрегатов всех размеров

ϕ_0 – термодинамический потенциал поверхности частицы

Π – расклинивающее давление

α – параметр Дебая

A – константа Гамакера

A^* – эффективная константа Гамакера

ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды

τ – мутность дисперсной системы

W – скорость коагуляции ГМК и ГНК

d_0 – средний диаметр частиц дисперсной фазы в исходной ГМК и ГНК

$d_{\text{ср}}$ – средний диаметр коагулятов

$d_{\text{п}}$ – средний диаметр пептизированных частиц

N_m – содержание в дисперсной системе частиц m -го порядка

m – степень агрегирования коагулюмов

$\xi_{\text{к}}$ – дзета-потенциал коагулятов

$\xi_{\text{п}}$ – дзета-потенциал пептизированных частиц
 t – продолжительность процесса коагуляции ГМК и ГНК
 $t_{1/2}$ – время «половинной» коагуляции ГМК и ГНК
 pH – pH раствора электролита
 pH^* – pH дисперсной системы, содержащей проклеивающие комплексы
 $R_{\text{эл}}$ – содержание электролита в дисперсной системе
 $C_{\text{эл}}$ – содержание электролита в бумажной массе
 $\text{СТУ}_{\text{к}}$ – степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона
 $\text{СТУ}_{\text{в}}$ – степень удержания волокна в структуре бумаги и картона
 $\text{СТУ}_{\text{н}}$ – степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона
 Y_1 – pH бумажной массы, содержащей проклеивающие комплексы
 Y_2 – степень проклейки бумаги и картона по штриховому методу
 Y_3 – впитываемость бумаги и картона при одностороннем смачивании их поверхности водой
 Y_4 – усилие при разрыве бумаги и картона
 Y_5 – сопротивление при разрыве бумаги и картона
 Y_6 – индекс сопротивления бумаги и картона разрыву
 Y_7 – разрывная длина бумаги и картона
 Y_8 – поглощение энергии бумаги и картона при их разрыве
 Y_9 – индекс поглощения энергии при разрыве бумаги и картона
 Y_{10} – модуль Юнга (модуль эластичности) бумаги и картона
 Y_{11} – жесткость бумаги и картона
 Y_{12} – индекс жесткости при разрыве бумаги и картона

1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕОРИИ ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

1.1. Развитие теоретических основ и современные представления о проклейке бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли

В современной трактовке, как отмечают Ю. А. Крылатов и И. Н. Ковернинский [1, с. 22], *проклейкой* называют процесс комплексного улучшения качества бумаги и картона с приданием готовой продукции требуемой степени гидрофобности. Это важное свойство является результатом протекания сложных коллоидно-химических взаимодействий между компонентами бумажной массы, содержащей целлюлозные волокна, частицы дисперсной фазы гидродисперсий модифицированной канифоли (ГМК) и гидроксосоединения алюминия (ГСА), введенными в дисперсную систему с раствором электролита (сульфат алюминия).

Для проклейки бумаги и картона применяют нейтральные, белые и высокосмоляные 2–5%-ные ГМК. Их получают разведением водой пастообразных проклеивающих материалов, содержащих 67–73% сухих веществ и отличающихся способами модификации смоляных кислот канифоли, степенью их нейтрализации и условиями стабилизации частиц дисперсной фазы. Поэтому различные коллоидно-химические свойства ГМК оказывают существенное влияние на расходные и режимные параметры протекающего процесса электролитной коагуляции. Однако во всех случаях образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, сформированные из электронейтральных коагулюмов [2, 3]. Отличие состоит в степени агрегирования коагулюмов и размерах коагулятов. Их ξ -потенциал находится в области критических значений (в пределах от -20 до $+20$ мВ). Поэтому процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции, так как коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон.

Одной из основных нерешенных проблем при канифольной проклейке бумаги и картона является смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, при котором обеспечивается равномерное

распределение и прочная фиксация мелкодисперсных проклеивающих комплексов на поверхности волокон.

С научной точки зрения решение этой актуальной проблемы основывается, по нашему мнению, на управлении структурой и свойствами коагулюмов, образовавшихся при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы ГМК с формами ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$) [4–6]. Полученные коагулюмы после агрегирования должны, на наш взгляд, формировать такие коагуляты, которые после пептизации (деагрегирования) при определенных условиях образуют новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Последние должны обладать высокими адгезионными свойствами, что способствует, во-первых, протеканию процесса проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции и, во-вторых, снижению материальных затрат в технологии клееных видов бумаги и картона за счет уменьшения удельных расходных норм ГМК и электролита.

Поэтому успешному решению практических проблем, связанных с комплексным решением технологических (стабилизация качества бумаги и картона) и экономических (снижение удельных расходных норм ГМК и электролита) задач, способствует развитие теоретических основ процесса канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах при одновременном смещении традиционного режима гомокоагуляции к более эффективному режиму гетероадагуляции пептизированных частиц.

Эффективность процесса проклейки зависит от структуры и физико-химических свойств проклеивающих комплексов, роль которых могут выполнять разновеликие, крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты (проклейка протекает в режиме гомокоагуляции) или мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы (проклейка протекает в режиме гетероадагуляции).

До сих пор, несмотря на достижения в разработке теоретических аспектов процесса проклейки бумаги и картона и практические успехи, не существует законченной теории этого процесса. Исследования электрокинетических явлений и коллоидно-химических взаимодействий компонентов при канифольной проклейке бумаги и картона показали [7–16], что они важны и играют большую роль. При этом существующие представления о механизме удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона сводятся к трем теориям [1]: теории гидроксида алюминия, электростатической и координационной.

Развитие теоретических представлений о канифольной проклейке бумаги и картона. Первые теоретические объяснения процесса проклейки в бумажной массе были предложены Иллингом в 1807 г. Это послужило основанием для начала создания теории смоляной проклейки. Взгляды на проклейку бумажной массы ее изобретателя были довольно примитивны, так как ему не были известны состав и свойства канифоли как проклеивающего материала, механизм протекающих коллоидно-химических взаимодействий, а также свойства волокнистых полуфабрикатов, применяемых для производства бумаги и картона. Теория проклейки сводилась к предположениям и догадкам, что гидрофобные свойства бумажному листу сообщает свободная смола канифоли, которая сначала растворяется, а затем высвобождается на поверхности волокон после введения в бумажную массу соединений алюминия, оказывающих коагулирующее действие.

Открытие Берцелиусом в 1840 г. кислотной природы канифоли позволило предположить механизм процессов и явлений, происходящих при проклейке волокнистой суспензии. В 1848 г. появилась новая теория проклейки, основоположником которой являлся французский исследователь Ориоли. Он установил, что при обработке канифоли едким натром или карбонатом натрия происходит нейтрализация смоляных кислот талловой и живичной канифоли. При последующем взаимодействии резинатов натрия с сульфатом алюминия образуется смолянокислый алюминий, который вместе со свободной смолой удерживается волокном и придает бумаге гидрофобные свойства. Так появилась *резинатная теория* проклейки. Однако из-за недостаточности экспериментальных данных, подтверждающих эту теорию, нельзя было объяснить явлений, связанных с затруднениями, встречающимися на практике.

Значительно позднее экспериментальными данными Шютца (1865 г.), Клаудица (1870 г.) и Л. П. Жеребова (1900 г.) подтвердилось наличие резинатов алюминия в массе, а затем и в структуре бумаги, что и объяснило сущность процесса проклейки бумаги и картона.

Возвращению к *теории проклейки свободной смолой* способствовало изобретение Вурстера (1877 г.). Он впервые разработал метод приготовления белого клея по горячему способу с повышенным содержанием (до 40–60%) свободных смоляных кислот. Изобретатель считал, что при взаимодействии смолянокислого натрия с сульфатом алюминия реакция не останавливается на образовании смолянокислого алюминия (резината алюминия), а идет дальше. Смолянокислый алюминий, реагируя с избытком сульфата алюминия, образует

свободную смолу и основную соль алюминия. В результате этих реакций на поверхности волокон осажается свободная смола, а не резинат алюминия, который, по мнению Вурстера, не обладает проклеивающими свойствами.

Теория свободной смолы, подтвержденная эффективностью белого клея на практике, завоевывала все большее признание. В начале XIX в. Зибером был получен клей, содержащий 80% свободной смолы, в присутствии стабилизатора – казеината натрия. Новыми в этой работе были исследования, направленные на изучение влияния свободной смолы на проклейку бумаги и картона. Теория свободной смолы позволяла сделать два главных вывода: 1) гидрофобизирующий эффект создается свободной смолой, а не резинатом алюминия; 2) свободная смола эмульгируется омыленной частью смоляных кислот канифоли.

Сторонники этой теории вернулись к первоначальному представлению Иллинга о том, что проклейка заключается в сплошной закупорке пор в бумаге свободной смолой. Однако работами Л. П. Жеребова (1910 г.) были выявлены ошибки приверженцев этой теории: неправильно объяснялся эффект проклейки бумаги закупоркой ее пор, отрицались проклеивающие свойства резината алюминия, недооценивалась роль сульфата алюминия, а также утверждалось, что все резинаты натрия при избытке сульфата алюминия гидролизуются с образованием свободной смолы.

Одновременно с теорией свободной смолы в работах Лоренца, Швальбе, Хауга и Зибера была создана *коллоидно-химическая теория проклейки*, в которую входила отдельная *теория гидроксида алюминия*. Согласно коллоидной теории, волокнистая суспензия, ГМК и раствор сульфата алюминия представляют собой коллоидные системы, несущие определенные заряды: волокно и частицы дисперсной фазы ГМК – отрицательный, коллоидная гидроокись алюминия – положительный.

В нейтральных и высокосмоляных ГМК в присутствии дисперсионной среды (воды) образуется то или иное количество коллоидной смолы. При этом коллоидная смола и частицы неомыленной смолы, стабилизированные резинатом натрия, несут также отрицательный заряд. Величина этого заряда зависит от структуры и коллоидно-химических свойств ГМК.

Водные растворы сульфата алюминия вследствие протекающего процесса гидролиза содержат коллоидно-растворимую гидроокись алюминия, несущую положительный заряд.

При проклейке взаимодействуют три коллоидные системы: целлюлозные волокна, частицы дисперсной фазы ГМК и ГСА. Результирующим состоянием этого взаимодействия является адгезия на поверхности волокон проклеивающих комплексов различной структуры. Характер взаимодействия этих коллоидных систем влияет на эффективность процесса канифольной проклейки бумаги и картона и оказывает существенное влияние на равномерность распределения на поверхности волокон проклеивающих комплексов и их адгезионные свойства.

По этому вопросу до сих пор ведется полемика среди исследователей, объясняющих процесс проклейки и достигаемый эффект по приданию бумаге и картону гидрофобности. Теоретические объяснения удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона базируются на электростатическом механизме осаждения, коллоидно-химической или координационной теориях.

Ученые R. Lorenz в 1922 г. [17] и Я. Г. Хинчин в 1935 г. [18] предложили *теорию гидроксида алюминия*. Они считали, что образовавшиеся коллоидные частицы $Al(OH)_6^{3+}$, обладающие большим положительным зарядом, играют роль электростатического «связующего» звена между отрицательно заряженными волокнами и частицами дисперсной фазы ГМК. Исследования по изучению процесса проклейки бумажной массы в кислой среде, проведенные Я. Г. Хинчиным в 1941 г. [19], дополнили теорию гидроксида алюминия выводами о том, что на гидрофобность бумаги существенное влияние оказывают такие физико-химические факторы, как структура проклеивающего комплекса и электрокинетический потенциал компонентов бумажной массы.

Существенный вклад в развитие теоретических основ процесса электролитной коагуляции сделал С. С. Воюцкий в 1946 г. [20], подчеркивая, что при канифольной проклейке волокнистой суспензии необходимо учитывать действие электростатических и поверхностных сил. Он рассматривал процесс проклейки как параллельно протекающие и взаимно конкурирующие процессы гомокоагуляции и гетерокоагуляции. Крупнодисперсные и разновеликие проклеивающие комплексы (коагуляты) могут связываться либо между собой (*гомокоагуляция*), либо с волокнами и наполнителем (*гетерокоагуляция*).

Образование мелкодисперсных проклеивающих комплексов, равномерное распределение и прочная фиксация их на поверхности волокон позволяют осуществить процесс проклейки в режиме *гетерокоагуляции* [21, 22]. Этот режим, по нашему мнению, является оптимальным, так как мелкодисперсные проклеивающие комплексы

равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности волокон. Благодаря высоким адгезионным свойствам такие частицы обладают повышенным удержанием в структуре бумаги и картона, что придает им требуемую гидрофобность при пониженных расходах проклеивающего материала и электролита [23].

В теории С. С. Воюцкого большое значение имеют коагулирующие свойства электролитов, роль которых сводится к сжатию двойного электрического слоя, снижению дзета-потенциала проклеивающих комплексов и последующей адгезии их на волокнах.

Ранее считалось, что *по электростатическому механизму* осаждения проклеивающих комплексов сначала перезаряжаются волокна, приобретая положительный заряд, а затем они адсорбируют отрицательно заряженные частицы смоляного клея. Однако R. W. Gayd и E. F. Thode в 1955 г. установили [24], что даже при небольшом расходе сульфата алюминия (1 : 1) смоляные частицы перезаряжаются легче, чем волокна; затем положительно заряженные алюмосмоляные комплексы притягиваются отрицательно заряженными волокнами, что объясняет не только их удержание в структуре бумаги и картона, но и придание готовой продукции требуемой степени гидрофобности.

Координационная теория А. В. Томаса, разработанная в начале 30-х гг. XIX в. и получившая развитие в трудах R. M. Cobb и D. V. Low в 1955 г. [25], доказывает, что бумага и картон приобретают гидрофобность благодаря координационному «связыванию» катионами коагулянта анионных частиц дисперсной фазы ГМК с отрицательно заряженными волокнами. Эта теория положила начало новой координационной теории, согласно которой количество молекул воды, присоединенных к катиону, носит название координационного числа и определяется размером катиона. Алюминий, являясь многозарядным катионом, координирует шесть молекул воды, образуя гексагидрат. Соли трехвалентного алюминия гидролизуются, образуя гексагидроксиаквакомплексы. Последние в водных растворах полимеризуются с образованием ОЛ-соединений, которые способны переходить в оксисоединения [14, 15].

В зависимости от кислотности среды соединения алюминия могут находиться в виде одноядерных димерных или многоядерных комплексов. Впервые интересные результаты в этом направлении были получены группой исследователей под руководством R. M. Cobb в 1955 г. [25]. Спустя 17 лет S. T. Sortwell [16] установил, что изменяется заряд катиона алюминия от 3^+ до 1^- и содержание гидроксильных групп соответственно от 1 до 6.

Появление координационной теории дало возможность объяснить технологические трудности при проклейке некоторых волокнистых полуфабрикатов [13, 26], сезонные затруднения на предприятиях [27, 28], а также активность «усиленных» клеев на канифольной основе [29].

Повышенную активность «усиленных» клеев на канифольной основе координационная теория объясняет следующим образом [29]. По сравнению со смоляными кислотами канифоли, содержащими одну карбоксильную группу, доступную для координации с алюминием, малеопимаровая кислота «усиленной» канифоли имеет шесть гидрофильных «центров», способных координироваться. При этом три из таких «центров» относятся к карбоксильным группам и три – к гидрофильным с двойными связями. Этим объясняется невозможность применения карбонатов и бикарбонатов кальция для наполнения бумаги и картона, проклеенных в кислой среде. Склонные к координации с алюминием частицы наполнителей, как правило, ухудшают гидрофобность бумаги и картона [30].

Развитию теоретических представлений о канифольной проклейке бумаги и картона способствовали исследования, направленные на изучение сложных физико-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы ГМК и соединениями алюминия, а также механизмов удержания проклеивающих комплексов в структуре бумажного и картонного полотна. Однако разработанные теоретические основы объясняют сущность процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гомотокоагуляции. При этом недостаточное внимание уделялось дисперсности, структуре и кроющей способности коагулятов, характера их распределения и адгезионной прочности с поверхностью волокон, а также не учитывались капиллярно-пористая структура бумажного листа и воздействие на нее смачивающей жидкости. До сих пор изучаются вопросы, связанные с влиянием завершающих стадий производства клееных видов бумаги и картона (обезвоживание, пресование, сушка и каландрирование) на гидрофобность продукции.

Современные представления о придании бумаге и картону гидрофобности. При коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы ГМК с положительно заряженными формами ГСА в области критических значений ξ -потенциала образуются сначала коагуломы, из которых затем формируются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты. Несмотря на кажущуюся простоту технологии клееных видов бумаги и картона, для которых гидрофобность обеспечивается проклейкой в массе, управление такой технологией основано на удержании в структуре бумаги и картона проклеивающих комплексов.

Поэтому эффективность процесса проклейки зависит от структуры, дисперсности и адгезионных свойств проклеивающих комплексов.

Современная теория проклейки рассматривает совокупность химических, физических и коллоидно-химических процессов, начиная от особенностей получения различных продуктов модификации смоляных кислот канифоли и приготовления из них ГМК и заканчивая адгезией проклеивающих комплексов на поверхности волокон. К теории проклейки относятся также сложные капиллярные явления проникновения жидкости в структуру бумаги и картона.

Бумага (картон) представляет собой анизотропный материал, состоящий из неориентированных растительных волокон. Неравномерность пор и капилляров и нерегулируемое проникновение водных растворов в структуру бумажного листа усиливают их гидрофильные свойства. Благодаря снижению впитывающей способности бумага и картон приобретают необходимую гидрофобность. Ее оценивают скоростью проникновения жидкости в капилляры бумаги ($dl/d\tau$, м/с), для описания которой Д. М. Фляте [31] приводит уравнение

$$dl/d\tau = r\sigma\cos\Theta/400\eta l, \quad (1.1)$$

где l – длина капилляра, м; τ – время проникновения жидкости, с; r – радиус капилляра, м; σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; Θ – краевой угол смачивания, град; η – вязкость жидкости, Па·с.

Мерой смачивания считается величина Θ (рис. 1.1). Ее определяют по уравнению $\cos\Theta = (\sigma_{23} - \sigma_{13})/\sigma_{12}$, в котором σ_{23} , σ_{13} и σ_{12} представляют собой поверхностное натяжение, Н/м, на границах раздела фаз твердое тело – воздух, твердое тело – жидкость и жидкость – воздух соответственно. Если $\Theta < 90^\circ$ и $(\sigma_{23} - \sigma_{13}) > 0$, то бумага характеризуется гидрофильными свойствами (рис. 1.1, а). И наоборот, если $\Theta > 90^\circ$, то бумага обладает гидрофобными свойствами (рис. 1.1, б).

Смачиваемость поверхности бумаги жидкостью зависит от натяжения граничных поверхностей между тремя граничными фазами (бумага – жидкость – воздух). Это и определяет краевой угол смачивания Θ между жидкостью и бумагой (рис. 1.2) в зависимости от времени смачивания τ .

Однако краевой угол смачивания на поверхности бумаги (даже неклееной) нельзя рассматривать как классический. Ученые E. T. Reaville и W. R. Nine правильно охарактеризовали его как кажущийся [32], поскольку поверхность и структура бумаги неоднородны. Это относится как к гидрофильным (неклееным), так и к гидрофобным видам бумаги и картона.

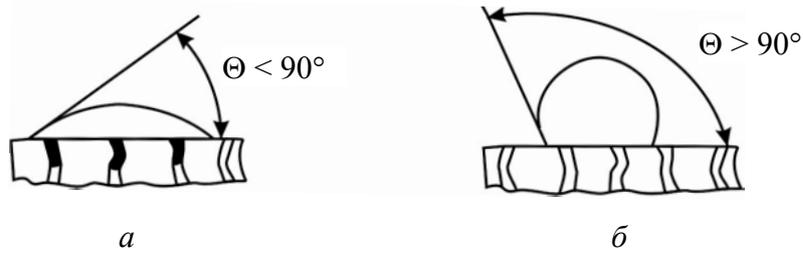


Рис. 1.1. Краевой угол смачивания Θ для бумаги:
a – неклееной; *б* – клееной

По данным М. Holm [33], процесс впитывания жидкости обусловлен поверхностной диффузией за счет ее растекания по порам и капиллярам бумажного листа.

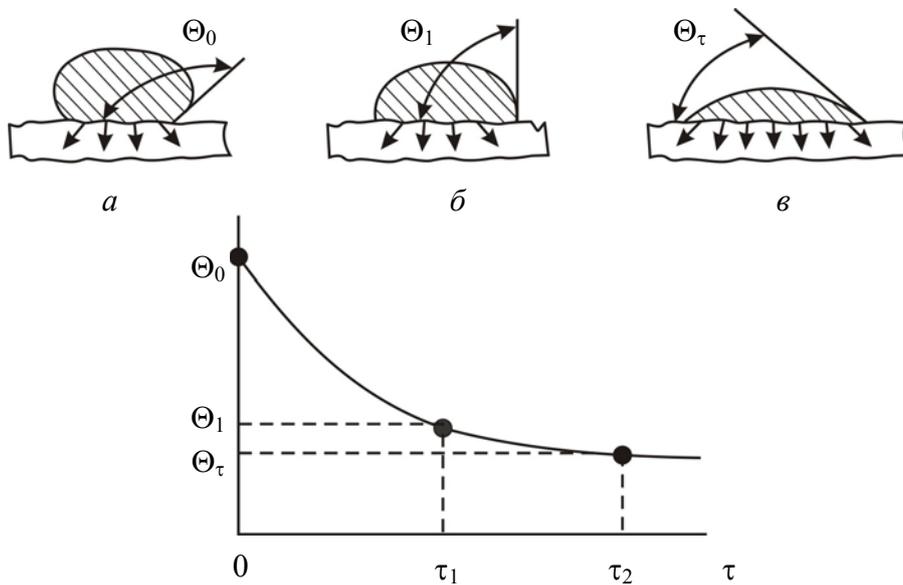


Рис. 1.2. Схема растекания капли жидкости:
a, *б* – по поверхности бумаги;
в – при проникновении в структуру бумажного листа;
 Θ_0 , Θ_1 и Θ_τ – кажущиеся краевые углы смачивания
 для момента времени $\tau = 0$ (*a*), τ_1 (*б*) и τ_2 (*в*) соответственно

Исследованиями В. В. Лапина [34] доказано, что движение жидкости по порам и капиллярам обусловлено результирующей силой поверхностного давления F , величина которого определяется по выражению

$$F = 2\pi r \sigma_{12} \cos \Theta_{13}. \quad (1.2)$$

При этом результирующую противодействующую силу $F_{\text{п}}$ для частицы проклеивающего комплекса с эффективным диаметром d

В. В. Лапин [34] предлагает выражать как сумму всех противодействующих локальных сил R_{π} :

$$F_{\pi} = \sum R_{\pi} = \sum d\sigma_{12}\cos\Theta_{12}. \quad (1.3)$$

Движущая сила смачивания $R_{\text{д}}$ представляет собой разность между силой поверхностного давления R и результирующей противодействующей силой R_{π} . При движении воды через капилляры бумаги, в которой поверхность волокон дискретно покрыта гидрофобными частицами, локальные силы R_{π} будут направлены против движения смачивающей жидкости $R_{\text{д}}$ (рис. 1.3).

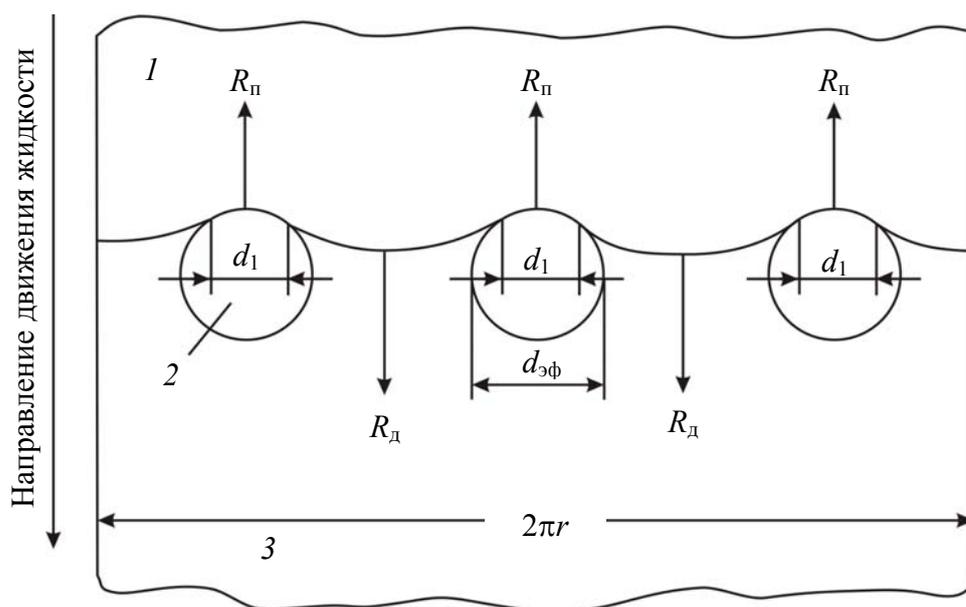


Рис. 1.3. Схема движения воды через капилляры бумаги, дискретно покрытые частицами проклеивающих комплексов: 1 – растекающаяся жидкость; 2 – частица проклеивающего комплекса; 3 – диаметр капилляра сечением $2\pi r$; $d_{\text{эф}}$ – эффективный диаметр частицы проклеивающего комплекса; d_1 – линия контакта фронта движущейся жидкости с частицей проклеивающего комплекса

Установлено, что при $R_{\text{д}} = 0$ (идеальный случай) и $2\pi r = \Sigma d$ бумага и картон обладают гидрофобностью благодаря равномерному распределению мелкодисперсных частиц проклеивающих комплексов на поверхности волокон и созданию сплошного равномерного барьера из этих частиц по периметру капилляров. Однако такой барьер невозможно обеспечить при обычной дискретной проклейке, когда проклеивающие комплексы являются крупнодисперсными.

Следует отметить, что величина Σd является функцией диаметра проклеивающих комплексов d и их количества на единице поверхности

волокон. При фиксированном расходе ГМК снижение начального диаметра контакта d сопровождается повышением их кроющей способности и увеличением адгезионного контакта с гидрофильной поверхностью волокон (рис. 1.4). При этом d и $d_{\text{эф}}$ – соответственно начальный диаметр и диаметр поверхности контакта гидрофобной частицы с гидрофильной поверхностью волокон.

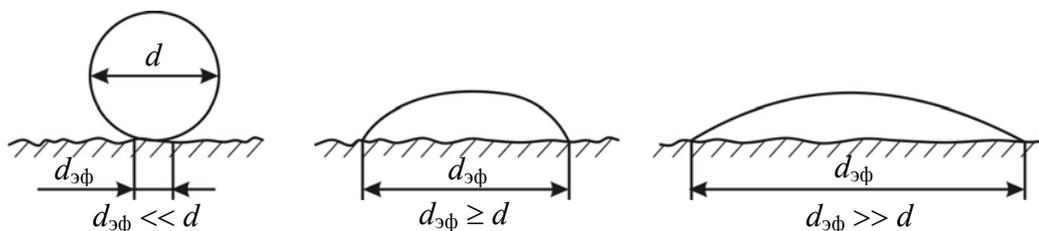


Рис. 1.4. Схема различного положения гидрофобной частицы на поверхности капилляров бумаги

Повышению адгезионного контакта проклеивающих комплексов с гидрофильной поверхностью волокон способствует управление коллоидно-химическими взаимодействиями компонентов при проклейке бумаги и картона ГМК. Об этом свидетельствуют результаты исследований, проведенных группой ученых под руководством З. М. Башкирцевой [35], Б. П. Исаева [36], Г. Энгельгарда [37] и W. F. Reynolds [38].

Установлено, что для повышения эффективности процесса проклейки необходимо учитывать температуру плавления и спекания проклеивающих комплексов [35], содержание в ГМК нейтрализованных и свободных смоляных кислот [36], температуру массы и жесткость производственной воды [37], а также pH волокнистой суспензии [38].

Существующие представления о механизме удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона, как видно из рис. 1.5, сводятся к теории гидроксида алюминия (*а*), электростатической (*б*) и координационной (*в*) теориям. По классической теории гидроксида алюминия, разработанной в 20-х гг. XIX в., положительно заряженные гидроксокомплексы алюминия «связывают» отрицательно заряженные проклеивающие комплексы с волокном. В координационной теории считается, что гидроксид алюминия является своеобразным связующим звеном между смоляной частицей и волокном. Удержание проклеивающих комплексов по электростатической теории объясняется тем, что в процессе электролитной коагуляции ГМК образуются положительно заряженные проклеивающие комплексы, которые «закрепляются» на поверхности отрицательно заряженных волокон.

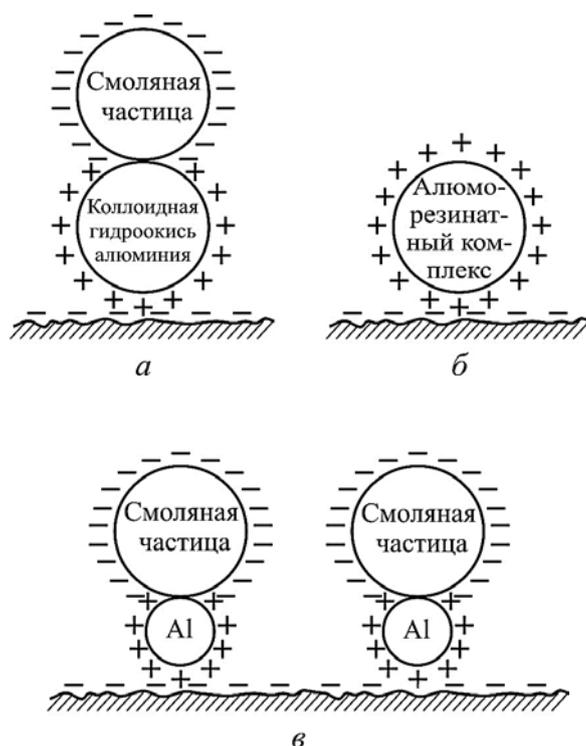


Рис. 1.5. Механизмы удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона согласно теориям: *а* – гидроксида алюминия; *б* – электростатической; *в* – координационной

Можно предположить, что проклейка бумаги и картона в нейтральной среде с использованием высокосмоляных ГМК базируется преимущественно на электростатической теории. Однако нельзя отрицать роль теории гидроксида алюминия и координационную теорию.

Таким образом, теория гидроксида алюминия, электростатическая и координационная теории не противоречат, а дополняют друг друга. Они позволяют объяснить эффект гидрофобизации бумаги и картона, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК в кислой и нейтральной средах соответственно, за счет удержания в их структуре проклеивающих комплексов.

1.2. Виды, свойства и особенности применения гидродисперсий модифицированной канифоли

ГМК получают разбавлением водой пастообразных проклеивающих материалов. Последние представляют собой основной класс соединений, используемых для проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах [2]. В мировой практике на их долю приходится

около 90% от общего объема применяемых проклеивающих материалов, что составляет более 350 тыс. т/год.

В Республике Беларусь производится более 3 тыс. т/год продуктов модификации канифоли. Единственным предприятием-изготовителем является ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), обеспечивающим потребность всех отечественных бумажных и картонных предприятий и частично поставляющим свою продукцию в страны СНГ (Россию, Украину, Литву и др.).

До недавнего времени из-за отсутствия других проклеивающих материалов для проклейки бумаги и картона использовалась живичная канифоль. Однако дефицитность и высокая ее стоимость способствовали развитию исследований и разработке технологии получения и применения проклеивающих материалов на основе талловой канифоли. Они содержат нейтрализованные смоляные кислоты и используются только для проклейки в кислой среде (рН 4,0–4,6). Опыт работы бумажных и картонных предприятий свидетельствует о повышенных расходах не только проклеивающих материалов, но и коагулянтов.

Снижение белизны и долговечности бумаги и картона, нестабильность гидрофобных свойств и повышенная их себестоимость, увеличение коррозии оборудования и трубопроводов, пенообразование в подсеточной ванне и рециркулируемых потоках, повышенное содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах – все эти проблемы привели к необходимости совершенствования технологии получения высокосмоляных проклеивающих материалов и применения их для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде.

В настоящее время существует два основных класса проклеивающих материалов. Они отличаются способами модификации талловой и живичной канифоли, коллоидно-химическими и проклеивающими свойствами, что отражается на технологии их использования для проклейки бумаги и картона. Первый класс проклеивающих материалов объединяет продукты модификации канифоли, содержащие нейтрализованные смоляные кислоты и применяемые для проклейки бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,4). Второй класс включает продукты модификации канифоли, содержащие свободные смоляные кислоты и применяемые для проклейки в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,6) средах.

К перспективным проклеивающим материалам первого класса относятся укрепленные клеи, полученные путем гидрирования канифоли (Steibelit A-1, Steibelit A-2, Neofat D-242, Dresinat-134), ее

диспропорционирования (канифоль 731R, Nilox R, Golex R), полимеризации (Poly-Pale Resin, канифоль КТ), этерификации (клей-паста марок ТМ и ЭМ, Мерсайз, Rexliima) либо конденсации (клей-паста марки ЖМ, Marlos, Weibull Extra марок 250-3 и 255-3, Webrosin 250, NZP70, NXT70). К этому классу клеев относится новый укрепленный клей ТМВС-2 отечественного производства; его получают модификацией смоляных кислот талловой канифоли моноэфирными малеиновым ангидридом и высших алифатических *n*-спиртов фракции C₁₂–C₁₈ [39–42]; он обладает улучшенными проклеивающими свойствами [43]. Указанные виды укрепленных клеев являются эквивалентными заменителями живичной канифоли.

Второй класс проклеивающих материалов объединяет высокосмоляные продукты модификации канифоли. Они используются для проклейки бумаги и картона в области нейтральных значений рН. Процесс их получения является многостадийным и позволяет использовать различные способы модификации канифоли с последующим осуществлением диспергирования и стабилизации полученных продуктов и приданием им анионных или катионных свойств. Такие канифольные материалы отличаются коллоидно-химическими и проклеивающими свойствами и, следовательно, технологией их применения.

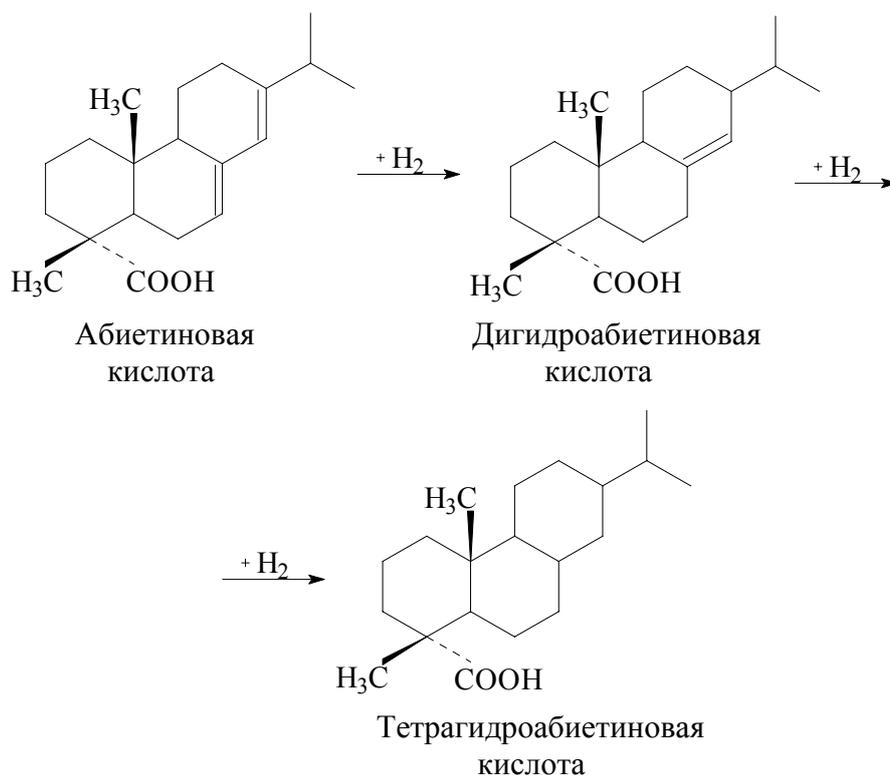
К перспективным проклеивающим материалам второго класса относятся такие продукты модификации канифоли [2], как гидродисперсия Sacocell-309 (Австрия, фирма Krems Chemie), Durapan марок НОW, В и L, Bewoid и Nebema (Голландия, фирма Stemmer-Imex NV), T-size (Финляндия, фирма Valke), а также анионные (Hercules T-2230, Hercize 123, T-2230/15) и катионные (T-Liima, K-30, Hi-pHase 35S и Hi-pHase 35J) гидродисперсии (США, корпорации Hercules). К этой группе проклеивающих материалов относятся новые клеевые канифольные композиции ТМВС-2Н и ТМАС-3Н, серийное производство которых организовано на ОАО «Лесохимик» по технологии, разработанной в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск) [39–42].

Отличительной особенностью канифольных композиций ТМВС-2Н и ТМАС-3Н по сравнению с лучшими зарубежными аналогами являются повышенные морозостойкость и срок хранения, а также увеличенное до 50% содержание сухих веществ (вместо 18–30%). При этом однородные мелкодисперсные частицы дисперсной фазы, содержащиеся в высокосмоляных гидродисперсиях ТМВС-2Н и ТМАС-3Н, имеют минимальное значение электрокинетического по-

тенциала ($-25,4$ мВ вместо $-80,0$ мВ) и обладают повышенной чувствительностью к действию электролита [44–48].

Современные способы модификации канифоли. Высокая химическая активность талловой и живичной канифоли позволяет получить на ее основе большое количество разнообразных проклеивающих материалов. Это дает возможность всесторонне использовать их для проклейки массовых и специальных видов бумаги и картона. В мировой практике широко применяется гидрирование, диспропорционирование, полимеризация, этерификация и модификация малеопимаровой, фумаровой и другими кислотами или их ангидридами.

Гидрирование канифоли проводят с целью присоединения одной или двух молекул водорода по месту двойных связей. Как отмечают Ю. А. Крылатов и И. Н. Ковернинский [1], смоляные кислоты абиединовой и пимаровой групп канифоли по-разному относятся к процессу гидрирования. Абиединовая кислота – основной компонент канифоли – гидрируется в растворе при обычной температуре, а в расплаве – в присутствии катализаторов. Левопимаровая и неоабиединовая кислоты гидрируются при температуре до 100°C . Реакция гидрирования абиединовой кислоты протекает следующим образом:



В обоих случаях одна молекула водорода присоединяется без особых затруднений. Продуктами гидрирования смоляных кислот

окисляемость гидрированной канифоли объясняется уменьшением количества двойных связей в молекулах ее смоляных кислот по сравнению с обычной канифолью и, следовательно, уменьшением количества центров окисления.

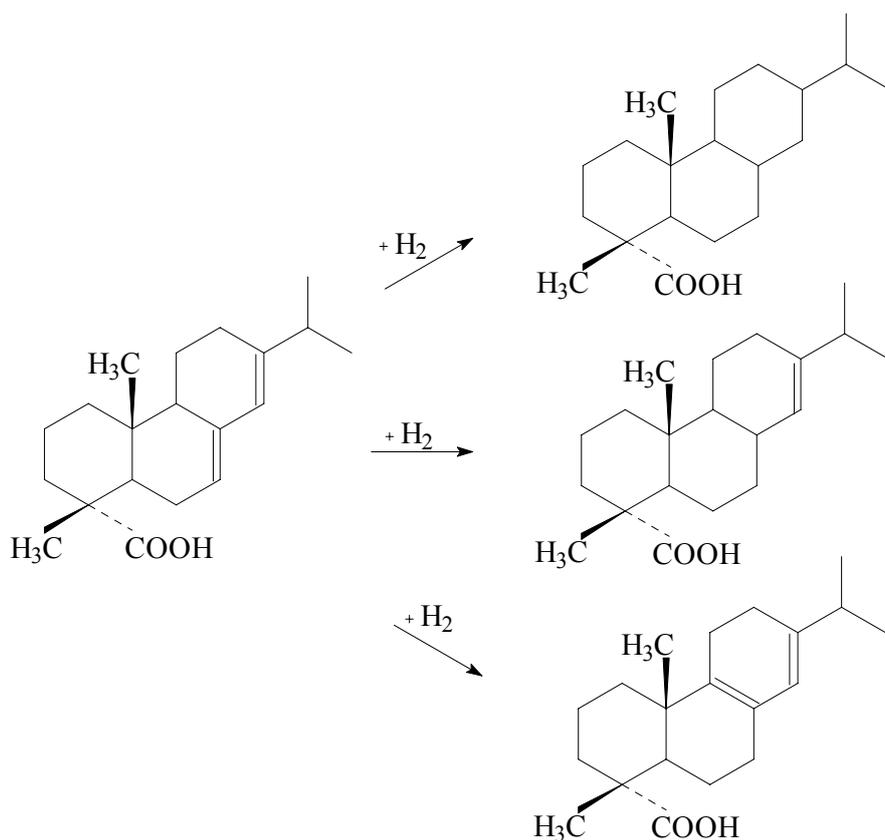
Применение гидрированной канифоли особенно целесообразно для тех видов продукции, которые подлежат длительному хранению, в частности для документной, картографической бумаги и др. При этом расход гидрированной канифоли по сравнению с обычной живичной канифолью уменьшается от 3,8 до 3,2% от массы абсолютно сухого волокна, т. е. на 10–15%. Аналогичным образом снижается расход электролита (сульфата алюминия).

Технология гидрирования канифоли и ее применения для проклейки бумаги и картона успешно развивается в США. Ее производят под торговыми названиями Steibelit A-1, Steibelit A-2, Neofat D-242 и Drezinat-134. Характерной особенностью процесса гидрирования канифоли является направленное образование тетрагидроабиетиновых кислот. Получаемая пергидрированная канифоль имеет кислотное число 162–167 мг КОН/г, температуру каплепадения 77–80°C и содержит 7,5–8,0% неомыляемых веществ и 0,1–0,2% веществ, нерастворимых в петролейном эфире. Следует отметить, что пергидрированная канифоль марок Steibelit A-1 и Steibelit A-2 состоит из тетрагидроабиетиновых кислот, а Neofat D-242 и Drezinat-134 являются мылами гидрированной канифоли и представляют собой тетрагидроабиеат калия.

Недостатками процесса гидрирования являются применение водорода при высоких давлении и температуре и необходимость обязательного использования катализаторов. Кроме того, гидрирование экстракционной и талловой канифолью сопряжено с определенными технологическими трудностями, связанными с наличием в их составе неомыляемых и нейтральных веществ, которые «отравляют» катализатор и снижают скорость процесса. Реакция гидрирования экзотермична, поэтому аппаратура для проведения процесса должна иметь развитую поверхность теплообмена.

Процесс гидрирования требует тщательного технологического контроля, так как необходимо предотвращать нежелательные процессы декарбоксилирования канифоли.

Диспропорционирование канифоли. При проведении модификации канифоли в промышленных условиях часто отдают предпочтение не гидрированию, а диспропорционированию [1]. Этот процесс основан на межмолекулярном перераспределении водорода в молекулах смоляных кислот по следующим направлениям:



Диспропорционированная канифоль имеет кислотное число и число омыления в пределах 153–164 и 148–161 мг КОН/г соответственно, температуру размягчения 68–83°С; она содержит 9,4–11,3% неомыляемых веществ и не содержит окисленных веществ. Такая канифоль имеет марки N, W, W–X.

Приготовление гидродисперсий из диспропорционированной канифоли осуществляется по технологии, близкой к технологии приготовления гидродисперсий из живичной сосновой канифоли. Отличие состоит в том, что, во-первых, количество воды при варке белого клея следует увеличивать на 10% и, во-вторых, продолжительность варки клея возрастает до 2,0–2,5 ч.

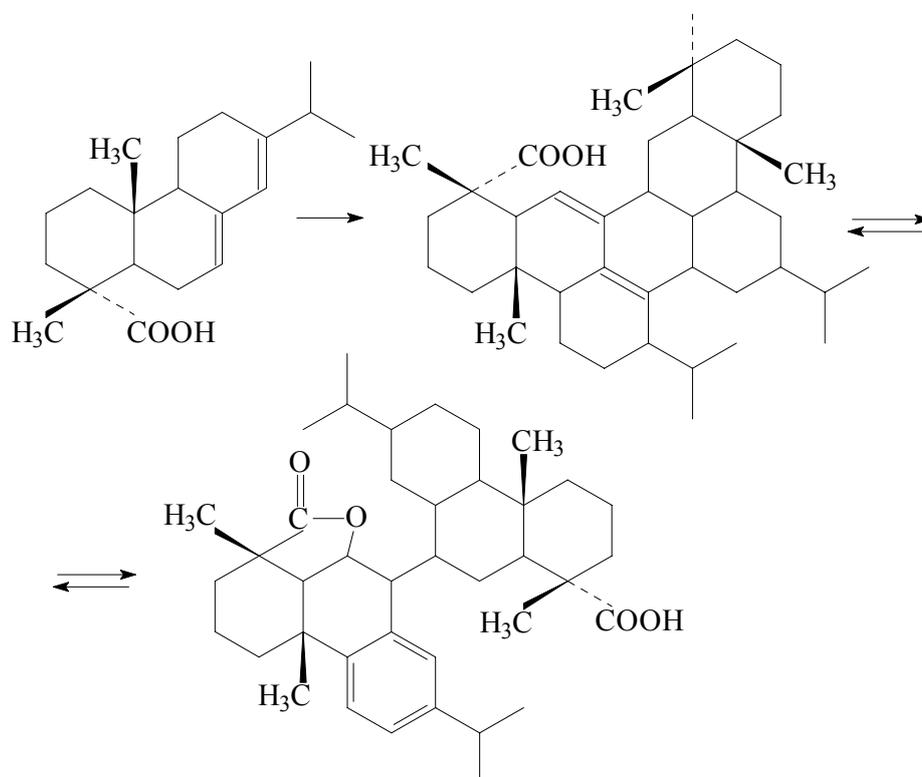
Технология проклейки бумаги и картона, а также стадии отлива, прессования и сушки бумажного и картонного полотна не отличаются от обычных режимов при производстве клееных видов бумаги и картона.

Диспропорционированная канифоль обеспечивает высокую стабильность проклейки бумажной и картонной продукции при относительно небольшом ее расходе (не более 2% от массы абсолютно сухого волокна). Она используется для производства бумаги и картона, подлежащих длительному хранению, а также при производстве силь-

ноклеенных видов продукции – писчей, тетрадной, офсетной бумаги и чемоданного, обивочного и жаккардового видов картона.

Основными производителями диспропорционированной канифоли являются американские фирмы Hercules Powder Corp. и Industria Inc., выпускающие ежегодно около 130 тыс. т такой канифоли под торговыми марками Канифоль 731R, Nilox R и Golex R.

Полимеризация канифоли. Одним из способов повышения стабильности канифоли является сокращение в молекулах смоляных кислот числа двойных связей за счет реакции каталитической полимеризации. Фактически происходит не полимеризация кислот, а образование димерных соединений. Димеризация канифоли является сложным процессом [1] и происходит следующим образом:



Даже при мягких условиях димеризации в хлороформе чисто абие-тиновой кислоты раствором серной кислоты в полученном продукте удалось идентифицировать около 40 димерных соединений. Как отмечают Ю. А. Крылатов и И. Н. Ковернинский [1], димеры представляют собой изомеры с двойными сопряженными связями и имеют структуру двух типов: жесткого семиядерного кольца и димеров лактонов, содержащих карбонильную группу и одну связь, соединяющую две мономерные группы. Полимеризацию канифоли проводят в растворах бензина и бензола в присутствии таких катализаторов, как серная,

ледяная уксусная и фосфорная кислоты. Полимеризованная канифоль имеет кислотное число 145–158 мг КОН/г, температуру размягчения 92–99°C, йодное число 89–98 и цвет по шкале цветности J или K.

Полимеризованная канифоль обладает улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с исходной канифолью. Американская фирма Hercules Powder Corp. выпускает такую канифоль под названием Poly-Pale Resin с содержанием 30–40% димера смоляных кислот, в основном абиединовой. Смола Poly-Pale Resin имеет светлый цвет (марка N–WW) и обладает более высокой (на 15–20°C выше) температурой плавления и меньшим кислотным числом, чем у исходной канифоли. Полимеризованная канифоль по внешнему виду не отличается от живичной сосновой канифоли, однако она имеет повышенную температуру размягчения. Образование димерных смоляных кислот канифоли повышает ее кислородоустойчивость и уменьшает кристаллизацию.

Применение полимеризованной канифоли в бумажной промышленности затруднено из-за высокой температуры ее размягчения, не позволяющей приготовить из нее гидродисперсию по общепринятой технологии на существующем оборудовании [2].

Этерификация канифоли. Процесс этерификации позволяет получать эфиры канифоли, обладающие улучшенными проклеивающими свойствами. Полученные продукты нейтрализуют расчетным количеством щелочи. Свойства эфиров канифоли зависят от вида используемой канифоли и способов этерификации, которые осуществляются прямыми и косвенными методами.

При прямой этерификации канифоль нагревают с избытком спирта до температуры 260–300°C. Реакция с многоатомными спиртами протекает значительно легче, чем с одноатомными.

К косвенному методу получения эфиров канифоли относится процесс конденсации канифоли с моноэфирами малеиновой или фумаровой кислот и метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами, а также этиленгликолем, диэтиленгликолем, пропиленгликолем и глицерином. Такие эфиры канифоли имеют низкое кислотное число, высокую температуру плавления, повышенную вязкость, высокую растворимость во многих органических растворителях и совмещаются со многими смолами и полимерами.

Практический интерес представляет косвенный метод получения эфиров канифоли.

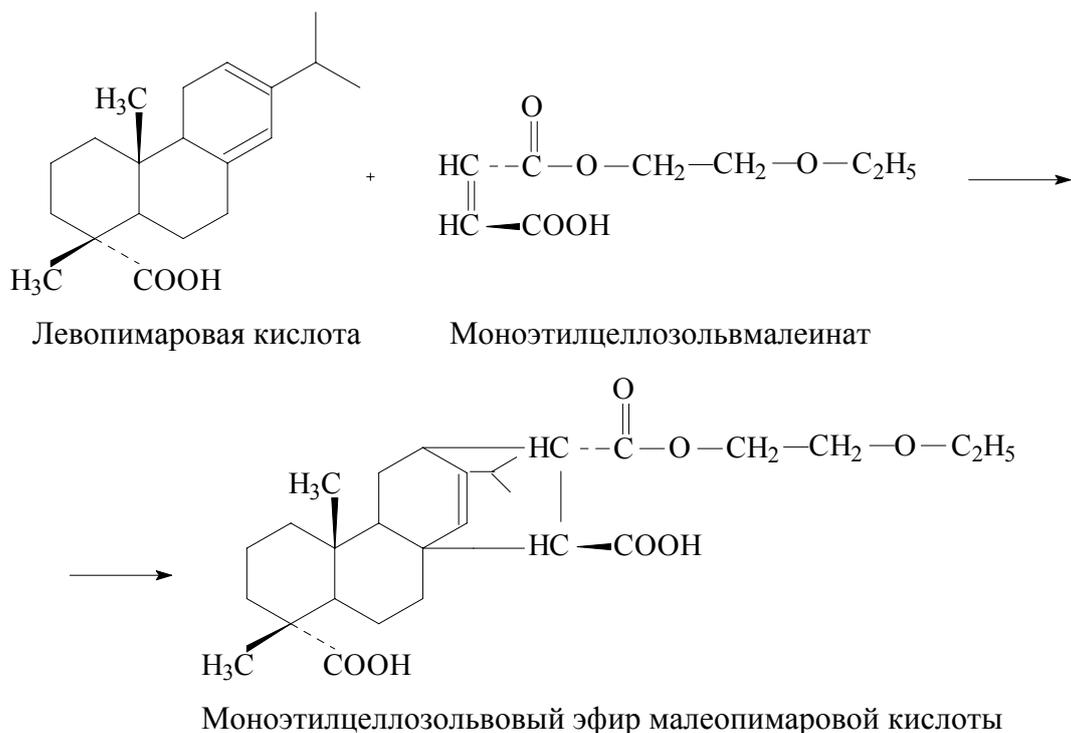
На первой стадии этерификации получают модифицирующий агент в виде моноэфира малеиновой или фумаровой кислоты.

На второй стадии (диеновый синтез) получают сложный эфир канифоли, в котором карбоксильная группа смоляной кислоты не

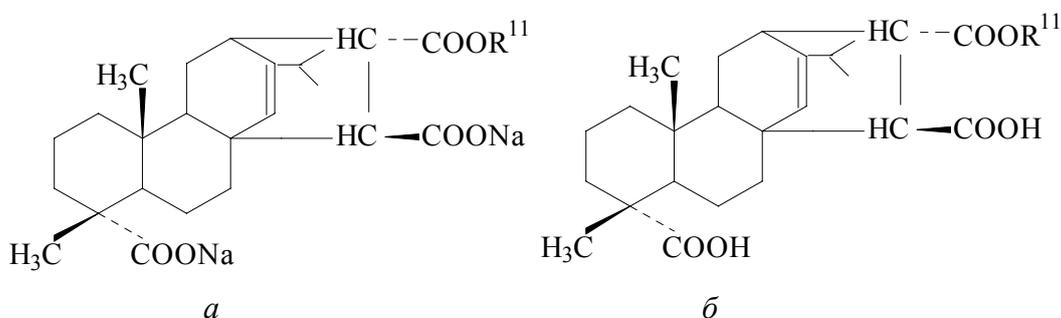
блокирована эфирной связью и может быть нейтрализована (полностью или частично) едким натром.

Конечным продуктом являются так называемые «укрепленные» или «усиленные» проклеивающие материалы с содержанием сухих веществ в пределах 67–73%.

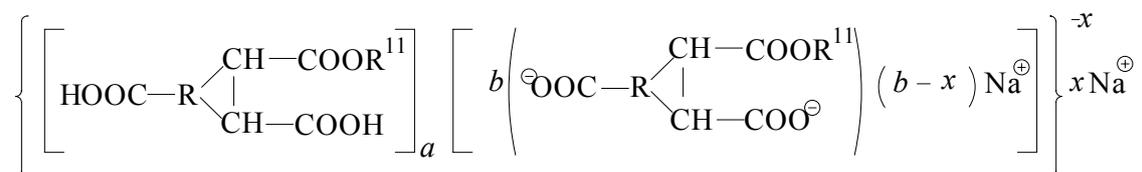
Полученный аддукт представляет собой моноэтилцеллозольвовый эфир малеопимаровой кислоты. Протекает реакция



На ОАО «Лесохимик» совместно с ЦНИИБ разработан и внедрен способ получения проклеивающей композиции на основе модифицированной талловой канифоли в виде укрепленного клея марки ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95). В качестве модифицирующего вещества применяется моноэтилцеллозольвмалеинат. Такая модифицированная канифоль содержит 84–95% нейтрализованных (*a*) и 5–16% свободных (*б*) смоляных кислот следующего строения:



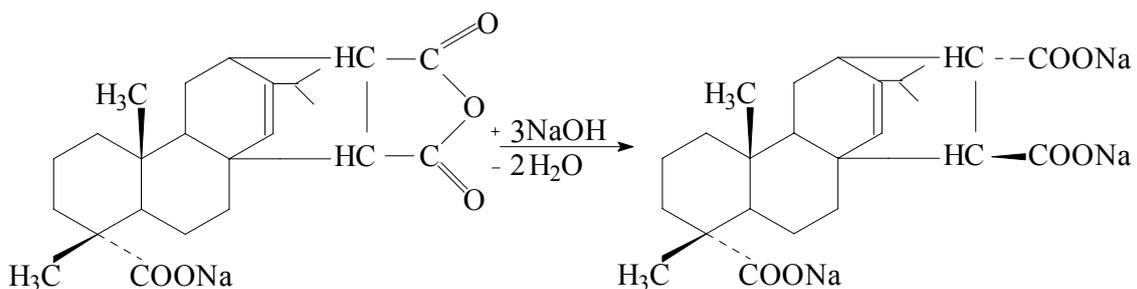
Нейтральная гидродисперсия ТМ содержит частицы дисперсной фазы, имеющие средний диаметр 180 нм и ξ -потенциал $-73,0$ мВ. Мицелла имеет следующее строение:



где $\text{R}^{11} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; R – радикал смоляной кислоты канифоли.

Процесс проклейки бумаги и картона с использованием нейтральной гидродисперсии ТМ осуществляется, как правило, в кислой среде (рН 4,8–5,4) в режиме гомокоагуляции [2, 49, 50].

Для повышения гидрофобности бумаги и картона, как отмечают Ю. А. Крылатов и И. Н. Ковернинский [1], целесообразно добавлять в укрепленный клей ТМ около 33% клея Мерсайз, содержащего 51% сухих веществ и представляющего собой натриевую соль малеопимаровой кислоты. Его получают по реакции



Применение клея Мерсайз обеспечивает экономию 50% канифоли и считается целесообразным при производстве сильноклееных видов бумаги и картона, для которых не регламентируется белизна.

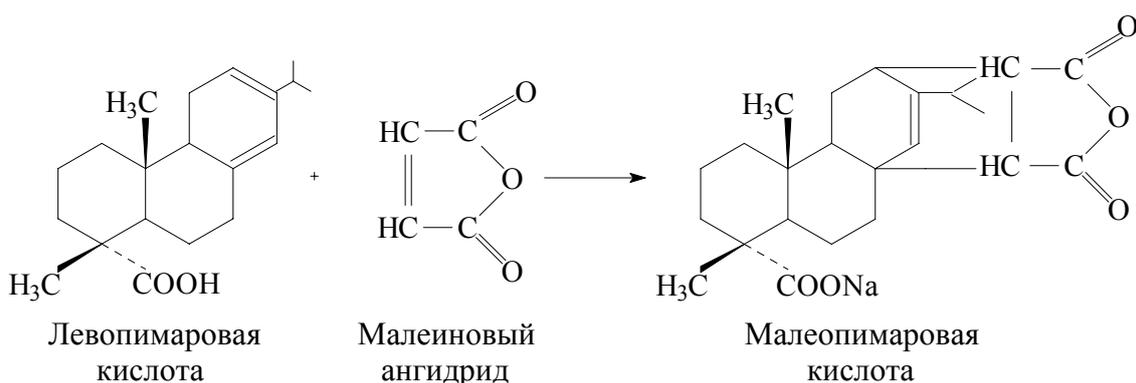
К достоинствам этерифицированной канифоли относятся стабильность и агрегативная устойчивость получаемых из нее гидродисперсий, а также возможность экономии (до 25–45%) проклеивающего вещества по сравнению с обычной канифолью, хорошая совместимость с различными видами волокнистых полуфабрикатов, наполнителями и коагулянтами.

К недостаткам следует отнести повышенное пенообразование в подсеточной ванне бумаго- или картоноделательной машины, что снижает ритмичность производственного цикла. Кроме того, при рекомендуемом расходе клея 2,0% от абсолютно сухого волокна повышается расход коагулянта и снижается удержание проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона до 60%.

Модификация канифоли непредельными соединениями. Этот способ модификации канифоли получил самое широкое распространение при централизованном производстве проклеивающих композиций. Применение такой канифоли снижает расход проклеивающего вещества на 15–35% по сравнению с обычной канифолью и упрощает технологические режимы проклейки бумаги и картона. Однако остаются нерешенными технологические проблемы, связанные с низким удержанием проклеивающих комплексов, не превышающим 70%.

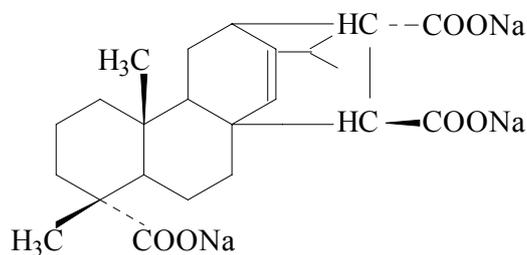
В промышленности модификацию канифоли непредельными соединениями осуществляют тремя способами, основанными на реакциях конденсации. К ним относятся: 1) диеновый синтез по Дильсу – Альдеру путем взаимодействия веществ, имеющих сопряженную двойную связь, с α - и β -ненасыщенными карбоновыми кислотами или их ангидридами; 2) конденсация канифоли с формальдегидом или формальдегидными смолами; 3) сочетание первого и второго способов.

Для конденсации канифоли по первому способу применяют фумаровую, малеиновую, акриловую, итаконовую или цитраконовую кислоты, а также малеиновый и цитраконовые ангидриды [1]. Присутствие конъюгированной двойной связи у левопимаровой кислоты позволяет ей реагировать с малеиновым ангидридом по механизму Дильса – Альдера. Левопимаровая кислота взаимодействует с малеиновым ангидридом при комнатной температуре, а при температуре выше 150°C в реакцию вступают абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты, которые при этом изомеризуются в левопимаровую кислоту. Конечным продуктом является малеопимаровая кислота с кислотным числом 270–278 мг КОН/г и температурой плавления 222–224°C. При этом протекает следующая реакция:

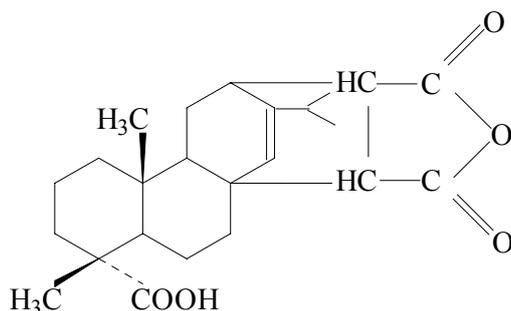


По этому способу из живичной канифоли получают на ОАО «Лесохимик» укрепленный пастообразный клей марки ЖМ (ТУ РБ 00280198-017-95), содержащий 67–73% сухих веществ, 5–16%

свободных смоляных кислот и не менее 10% малеопимаровой кислоты. В приготовленной нейтральной гидродисперсии ЖМ присутствуют частицы дисперсной фазы, в формировании которых принимают участие нейтрализованные (*a*) и свободные (*б*) смоляные кислоты:



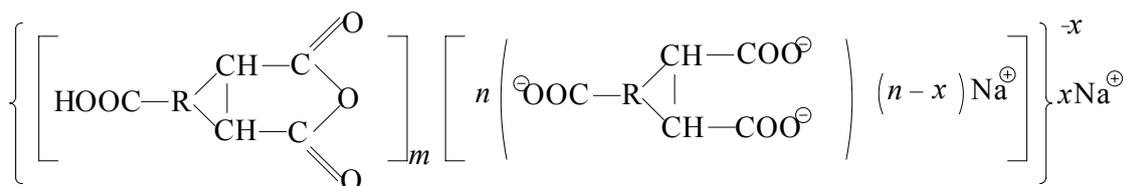
a



б

В нейтральной гидродисперсии ЖМ присутствуют частицы дисперсной фазы, имеющие средний диаметр 196 нм и ξ -потенциал около $-70,5$ мВ.

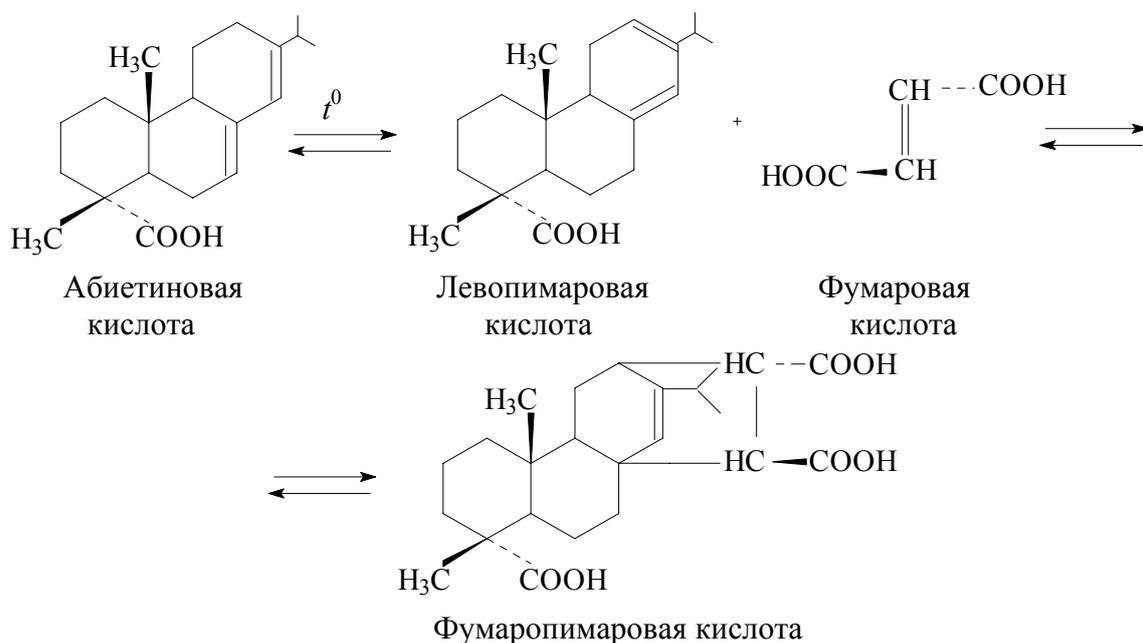
Структурная единица частицы дисперсной фазы имеет следующее строение:



При электролитной коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ образуются коагуломы, после агрегирования которых формируются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты. Поэтому процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции [51–56].

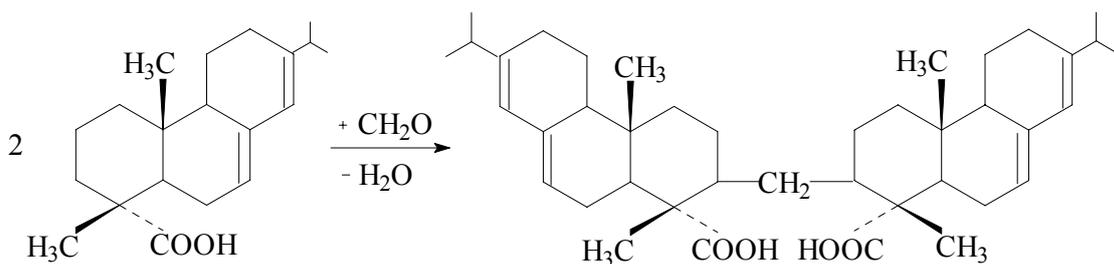
Канифольно-фумаровые аддукты получают путем сплавления фумаровой кислоты с канифолью с образованием фумаропимаровой кислоты. Полученный аддукт имеет температуру размягчения 79°C , кислотное число $185,3$ мг КОН/г; он обладает пониженной окисляемостью

и цветом на 2–3 тона выше, чем цвет марки исходной канифоли. Этот аддукт получают по реакции



Наличие свободной фумаровой или малеиновой кислоты отрицательно сказывается на качестве канифольно-фумарового аддукта и получаемого из него проклеивающего материала. Поэтому процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции.

В отличие от модификации канифоли по диеновому синтезу Дильса – Альдера конденсация канифоли с формальдегидом или формальдегидными смолами позволяет получить проклеивающие композиции с повышенной гидрофобизирующей способностью [57–61] и пониженным пенообразованием [62–63]. Взаимодействие абиетиновой кислоты с формальдегидом протекает по уравнению



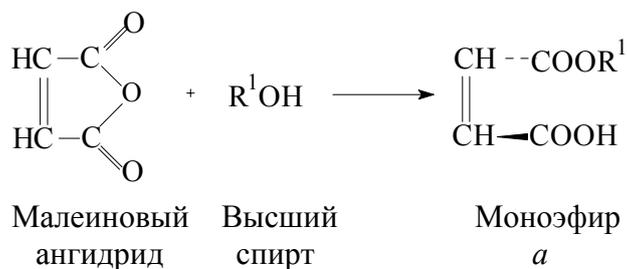
Следовательно, модификация канифоли непредельными соединениями расширяет возможности использования проклеивающих материалов на канифольной основе. Этот способ модификации канифоли является наиболее перспективным. Дальнейшему улучшению проклеивающих свойств таких канифольных продуктов способствует

сочетание процессов этерификации и конденсации с другими известными способами модификации канифоли. Современные способы модификации канифоли базируются на химическом взаимодействии ее смоляных кислот с эфирами малеинового ангидрида и модифицирующих добавок (в особенности высших алифатических n -спиртов и их эфиров).

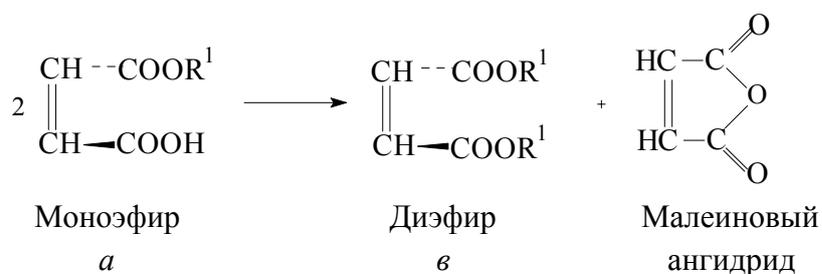
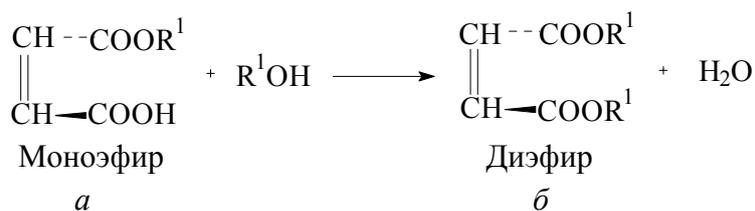
Новые виды проклеивающих материалов на канифольной основе.

К их числу относятся пастообразные укрепленный клей ТМВС-2 [39], клеевые канифольные композиции ТМВС-2Н [40], ТМАС-3Н [42] и гидродисперсия Sacocell-309 [64]. Они отличаются коллоидно-химическими свойствами и способностью образовывать коагуляты, склонные к пептизации.

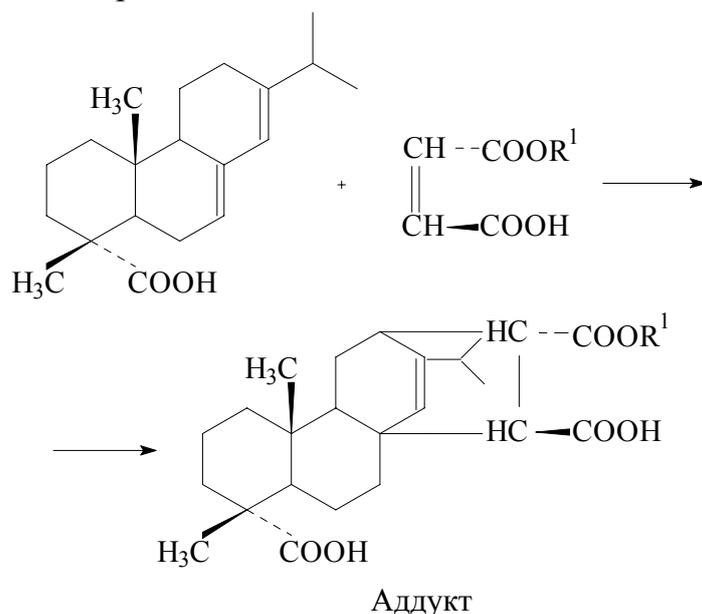
Укрепленный клей ТМВС-2 представляет собой продукт модификации талловой канифоли моноэфирами малеинового ангидрида и высших алифатических n -спиртов (R^1OH) фракции $C_{12}-C_{18}$. Образованию моноэфиров (*a*) способствует оптимальный режим процесса этерификации



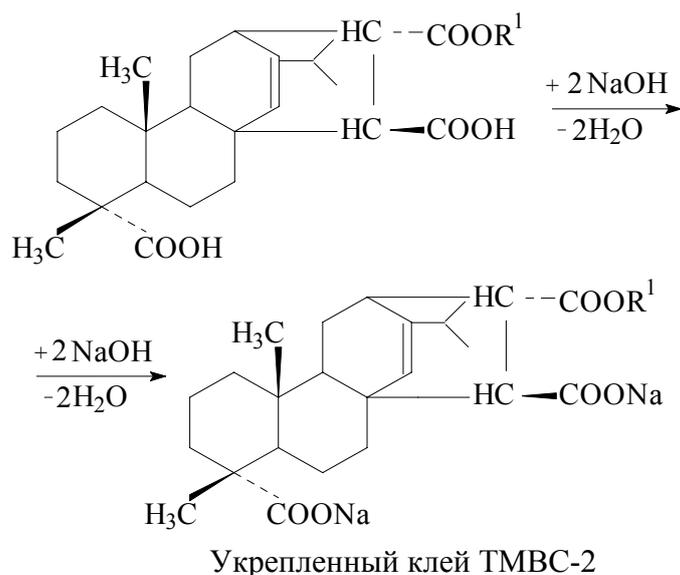
Установлено [2, 47, 65–68], что повышение температуры и продолжительности стадии этерификации до 195°C и 240 мин соответственно сопровождается образованием диэфиров (*б*, *в*), которые приводят не только к нежелательному укрупнению частиц дисперсной фазы в конечном продукте, но и к ухудшению его проклеивающих свойств. Протекают следующие реакции:



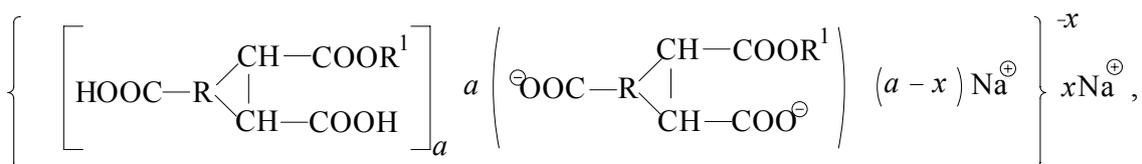
При модификации смоляных кислот моноэфирами получают аддукт следующего строения:



Стадию нейтрализации смоляных кислот проводят 22%-ным водным раствором едкого натра:



В нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 частицы дисперсной фазы имеют средний диаметр 175 нм и ξ -потенциал $-45,6$ мВ. Структурная единица частицы дисперсной фазы имеет строение



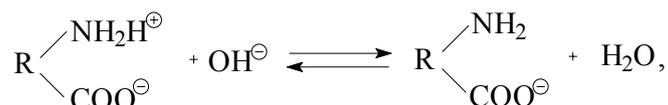
где R^1 – радикал высшего алифатического спирта; R – радикал смоляной кислоты канифоли.

Укрепленный клей ТМВС-2 представляет собой однородную пастообразную массу с содержанием сухих веществ 67–73% и имеет кислотное число 150–170 мг КОН/г. Он содержит 5–16% свободных смоляных кислот и не менее 8% малеопимаровой кислоты.

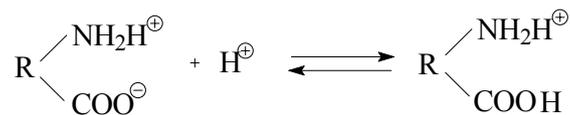
Клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н. Технология получения клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н предусматривает последовательное осуществление следующих стадий: 1) получение моноэфиров путем взаимодействия малеинового ангидрида с высшими алифатическими n -спиртами фракции C_{12} – C_{18} при их мольном соотношении 1 : 1, температура и продолжительность протекающей реакции этерификации составляют 115°C и 115 мин соответственно; 2) модификацией смоляных кислот канифоли полученными моноэфирами по диеновому синтезу Дильса – Альдера получают аддукт канифоли при расходе моноэфира 15% от массы канифоли, температура и продолжительность реакции составляют 190°C и 60 мин соответственно; 3) частичная нейтрализация смоляных кислот в аддукте канифоли путем обработки его едким натром до содержания свободных смоляных кислот 40–50%, реакция нейтрализации протекает при температуре 90 – 95°C в течение 30–40 мин; 4) приготовление казеината аммония; 5) стабилизация частиц дисперсной фазы в полученной композиции казеинатом аммония.

При производстве клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н первые три стадии (получение моноэфиров, взаимодействие канифоли с моноэфирами, нейтрализация полученного аддукта канифоли) принципиально не отличаются от аналогичных стадий при производстве укрепленного клея ТМВС-2. Отличие состоит в степени нейтрализации смоляных кислот канифоли за счет уменьшения расхода едкого натра в 2,3 раза, что позволяет увеличить их содержание в проклеиваемом материале от 5–16 до 40–50%.

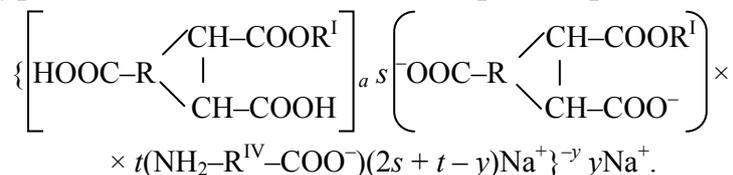
Казеинат аммония является стабилизатором частиц дисперсной фазы высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н. Он обладает амфотерными свойствами. В щелочной среде избыток ионов OH^- способствует образованию анионов из аминокислот казеина



а в кислой среде избыток ионов H^+ способствует образованию катионов

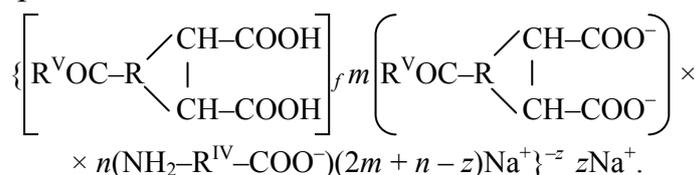


Структурная единица частицы дисперсной фазы имеет строение



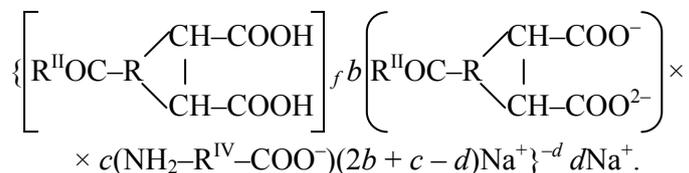
Частицы дисперсной фазы в высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н имеют средний диаметр 180 нм и ξ -потенцил $-25,4$ мВ.

Клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н. Сущность ее получения заключается в модификации смоляных кислот талловой канифоли моноэтаноламином $\text{R}^{\text{V}}\text{OH}$ [42]. После частичной нейтрализации смоляных кислот проводится стабилизация частиц дисперсной фазы казеинатом аммония. Структурная единица частицы дисперсной фазы имеет строение



Частицы дисперсной фазы в высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н имеют средний диаметр 185 нм и ξ -потенцил $-30,8$ мВ.

Гидродисперсия Sacocell-309. Ее получают путем последовательного осуществления стадий этерификации талловой канифоли и модификации полученного аддукта триэтаноламином $\text{R}^{\text{II}}\text{OH}$ [64], расход которого изменяется от 2,5 до 10,0% от массы канифоли. Для стабилизации частиц дисперсной фазы используют казеинат аммония. На завершающей стадии изготовления 30%-ной гидродисперсии дополнительно применяют диспергаторы уникальной конструкции. Частицы дисперсной фазы имеют следующее строение:



Высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 относится к адсорбционно-насыщенным дисперсным системам. Частицы дисперсной фазы имеют средний диаметр 216 нм и электрокинетический потенциал $-86,6$ мВ. Она проявляет высокие проклеивающие свойства

благодаря повышенному содержанию свободных смоляных кислот (70–80%) и снижению размеров частиц дисперсной фазы в 3–4 раза по сравнению с лучшими импортными композициями аналогичного назначения. При проклейке бумаги и картона гидродисперсией Sacocell-309 (расход составляет 1,2–1,4% от абсолютно сухого волокна) впитываемость при одностороннем смачивании не превышает 18 г/м².

К достоинствам гидродисперсии Sacocell-309 следует отнести технологический режим ее применения для проклейки бумаги и картона. Она дозируется в основной технологический поток в товарном виде (концентрация 26–30%) без традиционной стадии разведения водой. Однако для этого требуются специальные дозирующие устройства импортного производства и дополнительные коммуникационные линии. Следует отметить, что эта анионная гидродисперсия проявляет наибольшую эффективность при значениях pH проклеенной бумажной массы в пределах 6,3–6,6, но может использоваться с меньшей эффективностью при pH 5,4–5,8.

Однако следует отметить недостатки, характерные для гидродисперсии Sacocell-309. К ним относятся: 1) низкая морозостойкость (при температуре ниже +5°C гидродисперсия теряет свои проклеивающие свойства); 2) небольшой срок хранения (не более трех месяцев); 3) пониженное содержание сухих веществ (не более 30%) и повышенное содержание воды (не менее 70%); 4) избирательная проклеивающая способность по отношению к волокну.

1.3. Технологические особенности канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах

Производство клееных видов бумаги и картона состоит из следующих основных стадий: подготовка волокнистой суспензии (роспуск, размол, разбавление, очистка и др.), приготовление химикатов (ГМК, суспензия наполнителя, растворы электролита и катионного полиэлектролита), проклейка волокнистой суспензии (введение в основной технологический поток требуемых количеств ГМК, электролита и катионного полиэлектролита), наполнение бумажной массы, ее обезвоживание в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины, прессование и сушка сформированного бумажного и картонного полотна. К завершающим стадиям производственного цикла в случае необходимости относятся процессы каландрирования, тиснения и мелования.

Одной из основных стадий при производстве клееных видов бумаги и картона является стадия проклейки [2], которая начинается с момента приготовления нейтральных или высокосмоляных ГМК с заданными коллоидно-химическими характеристиками и дозирования их в волокнистую суспензию и заканчивается адгезией проклеивающих комплексов на поверхности целлюлозных волокон. При этом процесс канифольной проклейки бумаги и картона завершается, как правило, в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины, где происходит спекание и плавление проклеивающих комплексов, что придает бумаге и картону требуемые водоотталкивающие свойства.

Эффективность процесса проклейки оценивается гидрофобностью бумаги и картона, а также затратами проклеивающих материалов и электролита. Это влияет на технико-экономические и экологические показатели бумажных и картонных предприятий.

При этом большое влияние на совершенствование технологии канифольной проклейки бумаги и картона оказывают не только вид и расход используемой ГМК, но и структура, свойства и размеры проклеивающих комплексов, а также характер распределения и адгезионные свойства последних по отношению к целлюлозным волокнам.

При проклейке бумаги и картона в кислой среде с использованием нейтральных ГМК стремятся к тому, чтобы электролит находился в диссоциированном состоянии и проклеивающий комплекс состоял из коагулюмов в виде $(C_{19}H_{29}COO)_3Al$.

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с использованием высокосмоляных ГМК основным проклеивающим агентом является свободная смола, и для ее осаждения на поверхности волокон необходимо стремиться к тому, чтобы создать условия для образования коллоидной гидроокиси алюминия. Этим и объясняются различные оптимальные значения pH при проклейке разными по составу ГМК. Различные виды белых ГМК по своим свойствам и поведению занимают промежуточное положение между нейтральными и высокосмоляными ГМК.

W. F. Reynolds и W. F. Linke [38] отмечают, что обеспечение определенной величины pH требуется не только для самого процесса проклейки (от pH среды зависят структура коагулюмов и, следовательно, дисперсность и свойства образующихся из них проклеивающих комплексов и степень их гидрофобности), но и для получения бумаги и картона, отвечающих определенным требованиям (гидрофобность, долговечность, механические показатели и др.).

На эффективность процесса проклейки влияют многие технологические факторы. Об этом свидетельствуют научные публикации А. Г. Махонина [69], R. W. Davison и R. E. Cates [70], Г. И. Чиждова [71] и В. М. Бодровой [72] и многих других исследователей. К наиболее значимым факторам относятся вид волокнистого сырья и степень фибриллирования волокон [69], дисперсность и степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона [70], режим разбавления пастообразного проклеивающего материала до рабочей концентрации и стратегия введения полученной ГМК и раствора электролита в основной технологический поток [2], вид и расход электролита [71, 72], а также режимы обезвоживания, прессования, сушки и, как отмечает А. Г. Махонин [73], условия каландрирования бумаги и картона.

На ведущих бумажных и картонных предприятиях регулирование рН бумажной массы осуществляют путем дробного введения алюмината натрия в основной технологический поток (рис. 1.6).

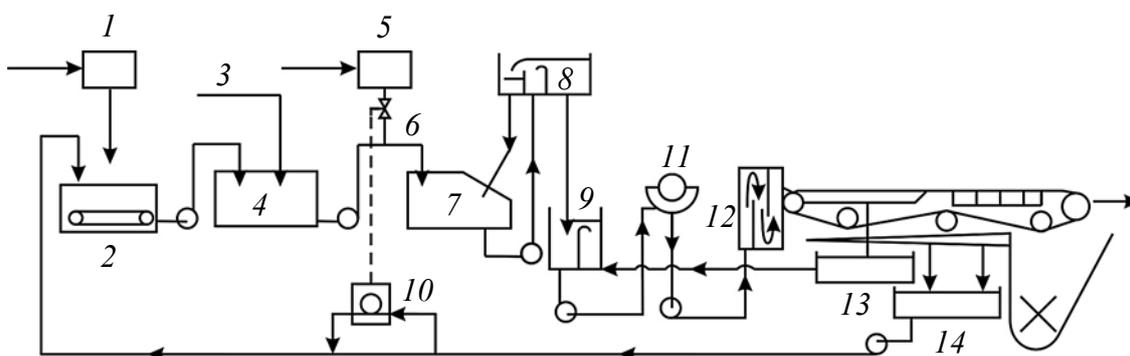


Рис. 1.6. Схема введения в бумажную массу растворов сульфата алюминия и алюмината натрия:

- 1 – расходный бак сульфата алюминия;
- 2 – улавливающая аппаратура; 3 – поступление бумажной массы;
- 4 – массный бассейн; 5 – расходный бак алюмината натрия;
- 6 – поступление массы с алюминатом натрия; 7 – машинный бассейн;
- 8 – ящик постоянного напора; 9 – промежуточная емкость;
- 10 – установка для измерения рН и автоматической подачи алюмината натрия;
- 11 – узлоловитель; 12 – напорный ящик; 13 – сборник регистровой воды;
- 14 – сборник избыточной подсеточной воды

При проклейке бумаги и картона в кислой среде нейтральную ГМК дозируют в композиционный, а раствор сульфата алюминия – в машинный бассейн или во всасывающий патрубок смесительного насоса. Соотношение между расходами ГМК и электролита изменяется от 1 : 2,5 до 1 : 5,0 в зависимости от вида используемого волокнистого

сырья и нейтральной ГМК. Однако повышенное содержание электролита в бумажной массе увеличивает ее кислотность, что снижает белизну бумаги, усиливает закисленность оборотных вод и в дальнейшем снижает стабильность проклейки.

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде высокосмоляную ГМК вводят в машинный бассейн. Это объясняется как высокой чувствительностью высокосмоляных ГМК к коагулирующему действию электролита сульфата алюминия, так и пониженной их чувствительностью к солям жесткости производственной воды, колебаниям рН и температуре бумажной массы. Раствор электролита дозируют во всасывающий патрубок смесительного насоса, что объясняется сокращением продолжительности процесса электролитной коагуляции высокосмоляной ГМК по сравнению с нейтральной ГМК. Такая технология введения высокосмоляной ГМК и раствора электролита в основной технологический поток повышает оперативность управления процессом проклейки бумаги и картона и позволяет оправданно изменять их расходы, минимизировать стоимостные затраты на проклейку.

Эффективность использования конкретного проклеивающего материала и приготовленной из него ГМК оценивается не только его удельными расходными нормами, необходимыми для придания бумаге и картону требуемой гидрофобности, но и расходом электролита, участвующего в процессе электролитной коагуляции. Поэтому стратегия применения нейтральных и высокосмоляных ГМК зависит от их коллоидно-химических свойств, композиционного состава бумажной массы по волокну и условий ее подготовки, вида и расхода наполнителя, особенностей протекания коллоидно-химических взаимодействий компонентов при проклейке бумаги и картона, а также от режимов обезвоживания, прессования и сушки бумажного и картонного полотна и степени замкнутости системы водопотребления.

В настоящее время применение нейтральных и высокосмоляных ГМК в технологии клееных видов бумаги и картона основано на протекании процесса проклейки в режиме гомокоагуляции, при котором разновеликие, крупнодисперсные и электронеутральные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон.

К существенным достоинствам высокосмоляных ГМК относится возможность перевода процесса проклейки из кислой области в нейтральную. Благодаря низкому содержанию резинатов натрия и применению защитных коллоидов они обладают повышенной устойчивостью к кислотности среды, что имеет большое практическое значение

в условиях высокой степени замкнутости водопользования на бумажных и картонных предприятиях. Кроме того, высокосмоляные ГМК обладают пониженной чувствительностью к температурным колебаниям бумажной массы и присутствующим солям жесткости производственной воды. При этом, как будет показано в следующих разделах, такие ГМК при коллоидно-химическом взаимодействии с электролитом образуют сначала коагуломы, которые затем агрегируются в коагуляты, способные к пептизации в присутствии электролита и катионного полиэлектролита.

Таким образом, современные проклеивающие материалы производятся из модифицированных продуктов талловой и живичной канифоли.

Особый практический интерес представляют высокосмоляные ГМК, использование которых способствует переводу процесса проклейки бумаги и картона из кислой среды в нейтральную. Это позволяет уменьшить расход электролита, снизить коррозию оборудования и трубопроводов. Однако широкое применение нейтральных ГМК и развивающееся направление по использованию высокосмоляных ГМК в технологии клееных видов бумаги и картона диктует необходимость совершенствования процесса проклейки за счет его перевода из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Следствием этого является практическая возможность улучшения технико-экономических и экологических показателей бумажных и картонных предприятий. Эти эффекты достигаются за счет замены разновеликих, крупнодисперсных и электронеутральных коагулятов на новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц, способных в отличие от коагулятов равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон.

1.4. Виды, свойства и особенности применения катионных полиэлектролитов для решения технологических, экономических и экологических проблем

При производстве клееных видов бумаги и картона используются различные волокнистые полуфабрикаты, проклеивающие материалы, наполнители, красители, упрочняющие добавки, электролиты и катионные полиэлектролиты. Вид и расход каждого компонента влияет на бумагообразующие и коллоидно-химические свойства такой многокомпонентной системы и зависит от требований, предъявляемых

к качеству и себестоимости производимой продукции. Особую роль в таких системах играют катионные полиэлектролиты.

Начиная с 60-х гг. XIX в., когда катионные полиэлектролиты стали интенсивно применять на ведущих отечественных и зарубежных предприятиях для решения практических задач, их ассортимент и объемы производства непрерывно возрастают. Так, например, только в СССР, как отмечают А. К. Запольский и А. А. Баран [74], в 1983 г. было использовано 480 т ППЭС, 200 т полиакриламида, 180 т полиэтиленimina и 360 т других видов полиэлектролитов при их общей потребности 1600–2000 т/год.

Катионные полиэлектролиты усиливают агрегацию компонентов бумажной массы как по механизму мостикообразования, так и по нейтрализационному механизму [74]. Кроме того, они, как показали Ю. И. Вейцер и Д. М. Минц [75], используются для очистки оборотных и сточных вод.

В настоящее время ежегодное потребление полиэлектролитов на ведущих зарубежных бумажных и картонных предприятиях значительно превышает объемы их применения на предприятиях стран СНГ. При этом их ассортимент расширен за счет организации серийного производства различных видов синтетических полиэлектролитов неионогенного и ионогенного (анионного и катионного) типов, полиамфолитов, природных флокулянтов и биофлокулянтов.

Синтетические полиэлектролиты представляют два больших класса водорастворимых полимерных соединений: а) неионного типа (различные марки полиакриламида [75–78], Сепаранов, Суперфлоков, Магнифлоков, Седипуров [79], полиэтиленоксида [80]); б) ионного типа в виде полианионитов (ПАК, АМПС и ПМАК [75, 76, 78, 81]; Метас, Метасол, ГИПАН и К [79, 82, 83]; Аэрофлок, Пьюрифлок, А-21, ВРП и ВК-1 [84]) и поликатионитов (АК и МАК [85]; ДЭАЭМА, ВА-2 и ВПК-1 [86]; полиакриламид (ПАА), полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС) [87, 88]; полиэтиленимин (ПЭИ) [89, 90]; ПДАА, ДМАЭМА и ДЭАЭМАА [91]). В последние годы практическое применение находят новые обширные классы как полиамфолитов [84, 92], сочетающих в одной макромолекуле кислотные и основные группы, так и природных соединений [93, 94], полученных модификацией целлюлозы и крахмала или их производных.

Теоретические аспекты применения полиэлектролитов при проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Наиболее перспективными полиэлектролитами, применяемыми на бумажных и картонных предприятиях, являются поликатиониты (катионные

полиэлектролиты). Они проявляют преимущественно флокулирующее действие на проклеенную волокнистую суспензию. Однако, как будет показано в данной монографии, катионные полиэлектролиты могут оказывать пептизирующее действие на коагуляты, образовавшиеся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК.

Несмотря на кажущуюся грандиозность ассортимента выпускаемых поликатионитов, их реальной основой с точки зрения требуемой флокулирующей активности являются полиэтиленимины, полиамидамины, катионированные крахмалы и модификации полиакриламида. Технология их применения основана, как правило, на интенсификации процессов флокуляции волокнистой суспензии и электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, применяемых для проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах [95].

Стратегия использования поликатионитов зависит от композиционного и фракционного состава волокнистой суспензии, коллоидно-химических свойств применяемых нейтральных и высокосмоляных ГМК, расходных и режимных параметров процессов проклейки, наполнения и упрочнения бумаги и картона. При этом следует обращать внимание на свойства применяемого катионного полиэлектролита [96–101].

Развитию теоретических основ флокуляционных процессов в полидисперсных волокнистых системах при использовании поликатионитов способствовали работы [102–104], в которых механизм флокуляции рассматривается с позиций классической теории коагуляции. По этому механизму катионная макромолекула полиэлектролита адсорбируется на участках поверхности целлюлозных волокон, имеющих локализованный отрицательный заряд, т. е. по принципу электростатического взаимодействия, которое, вероятно, сопровождается ионообменом. Одновременно не исключена возможность адсорбции этих макромолекул за счет водородных связей, но, по-видимому, уже после насыщения или пространственного блокирования отрицательных центров на волокне. При адсорбции снижается электрокинетический потенциал, и поэтому гидратные оболочки диффузного слоя резко сжимаются.

При такой адсорбции макромолекул полиэлектролита происходит определенное вытеснение гидратирующей воды с поверхности волокна и за счет этого незначительно повышается его гидрофобность. Поэтому волокно, ранее имевшее стабилизирующий слой молекул воды, теперь не имеет его или имеет слой уменьшенной толщины. Это резко снижает коллоидную стабильность, и поэтому мелкие волокна, как наиболее подвижные, начинают ассоциироваться вокруг крупных волокон. Такая схема флокуляции по традиционному механизму с использованием

поликатионитов, подробно описанная В. В. Лапиным [95], представлена на рис. 1.7. В процессе ассоциации образование мостиков молекул полиэлектролита между несколькими волокнами вызывает флокуляцию.

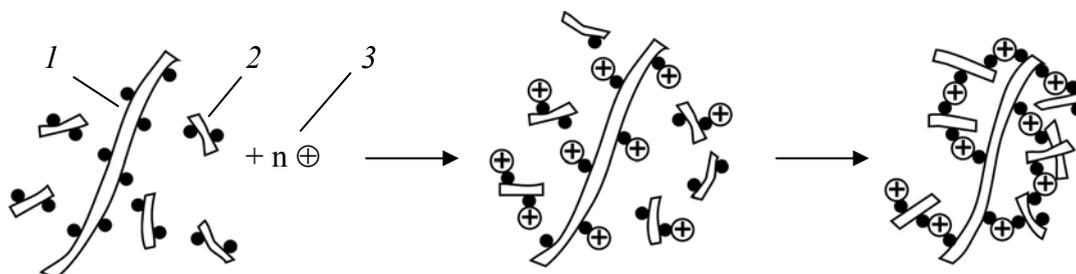


Рис. 1.7. Традиционная схема процесса флокуляции в волокнистой суспензии в присутствии катионного полиэлектролита:

1 – волокно целлюлозы; 2 – мельштофф;

3 – молекула катионного полиэлектролита;

• – условное обозначение отрицательного заряда на поверхности волокна

Однако В. В. Лапин [95] полагает, что мостикообразование нельзя считать причиной флокуляции, так как молекулы поликатионита несоизмеримо малы по сравнению с размерами волокон. Показано, что кроме компенсации заряда доминирующим фактором является фактор проклейки волокна, обусловленный процессом электролитной коагуляции ГМК и адгезии проклеивающих комплексов на волокнах. Компенсация заряда поверхности волокон параллельно с их проклейкой приводит к уменьшению электрокинетического потенциала. Установлено, что катионные полиэлектролиты «компенсируют» поверхностный заряд волокон. После ассоциации мелких волокон с крупными увеличивается степень удержания волокна в структуре бумажного полотна на стадии его обезвоживания, а также возрастает пространство пор между возникающими ассоциациями, что способствует повышению скорости обезвоживания бумажного полотна в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины.

Тем не менее такое представление о процессе флокуляции, на наш взгляд, имеет следующие весьма существенные недостатки: а) волокнистая суспензия рассматривается как идеализированная в виде самостоятельных доступных волокон; б) не учитывается кратковременность взаимодействия молекул поликатионита с дисперсной фазой; в) трудно объяснить факт увеличения флокулирующей способности полиэлектролита с ростом его молекулярной массы; г) не ясно, почему рост степени помола бумажной массы лишь незначительно оказывает влияние на расход полиэлектролита.

Указанные недостатки можно в значительной мере устранить, если обратиться к реальным системам. Прежде всего, они характеризуются полидисперсностью и относятся к микрогетерогенным. Реальные системы всегда имеют определенную начальную степень флокуляции с неориентированным распределением в дисперсионной среде (воде) подвижных флоков и свободных волокон. С ростом концентрации и увеличением средней длины волокон степень самопроизвольной флокуляции увеличивается за счет повышения размера флоков и их количественного содержания.

Группой исследователей под руководством В. В. Лапина установлено [95, 101], что продолжительность взаимодействия молекул поликатионита с компонентами бумажной массы сокращается до нескольких секунд или долей секунд при увеличении его молекулярной массы. Схема флокуляции поликатионитами с учетом начальной флокуляции бумажной массы представлена на рис. 1.8. Показано [101], что процесс взаимодействия молекул полиэлектролита (3) происходит не столько с определенными волокнами (1 и 2), но, скорее, с их агрегатами (флоками I и II) с образованием макрофлокул III. Чем выше концентрация бумажной массы и чем ниже возможные сдвиговые усилия, тем больше превалирует процесс взаимодействия молекул полиэлектролита именно на границе флокула – дисперсионная среда.

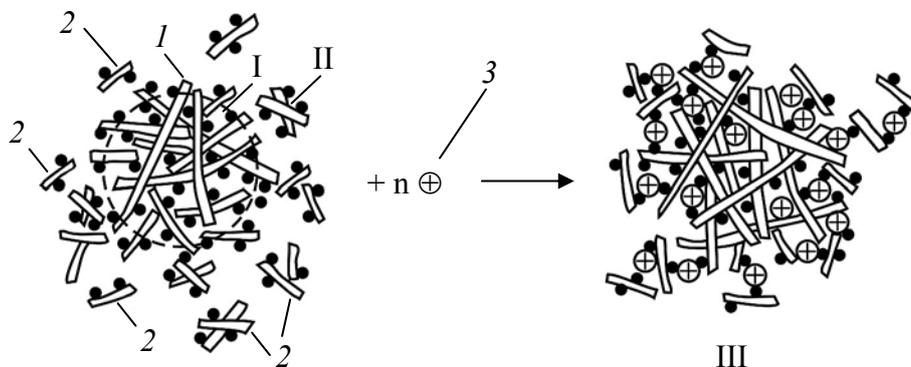


Рис. 1.8. Схема флокуляции полиэлектролитами с учетом начальной флокуляции волокнистой суспензии:

- 1 – волокно целлюлозы; 2 – мелштофф;
- 3 – молекула катионного полиэлектролита;
- – условное обозначение отрицательного заряда на поверхности волокна

С учетом быстрого времени взаимодействия, а также определенной структурной вязкости воды внутри флоков можно полагать, что с увеличением концентрации массы и размеров исходных флоков,

а также с повышением длины молекул поликатионита роль фактора диффузии молекул полимера внутри флока становится настолько незначительной, что наиболее вероятно адсорбция полимера лишь на внешней «поверхности» флок. Несомненно, что быстрая первичная адсорбция происходит преимущественно за счет электростатического взаимодействия.

Молекулы катионного полиэлектролита, адсорбируясь на «поверхности» флок, образуют «макрокапсульную оболочку» вокруг волокон, имеющих на внешней поверхности компенсированные отрицательные заряды. Частично же компенсированные по поверхностному заряду флоки «собирают» на своей поверхности более подвижное мелкое волокно и другие компоненты бумажной массы, присутствующие в такой полидисперсной системе в виде проклеивающих комплексов, частиц наполнителя и частично молекул упрочняющих добавок. Исследователи G. Gaume и H. Arledter установили [105], что софлюкуляции мелковолокнутой фракции с основными флоками способствуют электростатические взаимодействия. Показано, что полиэлектролиты могут участвовать в гидрофобных взаимодействиях [2].

При увеличении расхода поликатионита образовавшаяся «макрокапсульная оболочка» накапливает на своей «поверхности» слой из молекул полимера, пока не заполнятся все активные центры на внешней поверхности флока. Одновременно с увеличением плотности заполнения растут барьерные свойства возникающей «положительной оболочки» для проникновения новых макромолекул поликатионита. Так происходит формирование «макрокапсульной оболочки», поверхность которой приобретает положительный заряд, а содержимое флока продолжает оставаться в неизменном виде – в виде отрицательно заряженных волокон либо в виде волокон, на поверхности которых распределены и зафиксированы частицы проклеивающих комплексов и наполнителя. Естественно, что избыточное количество поликатионита в полидисперсной системе приводит, наоборот, к проявлению электростатического отталкивания.

Следовательно, наилучшие условия для флокуляции создаются тогда, когда свободные мелкие волокна и другие компоненты бумажной массы, а также «поверхность» флок адсорбируют оптимальное количество молекул поликатионита. Как отмечает В. В. Лапин [95], образование мозаичной структуры на поверхности волокон и флок за счет чередования положительно и отрицательно заряженных центров полиэлектролита способствует интенсификации флокуляционных процессов (рис. 1.9).

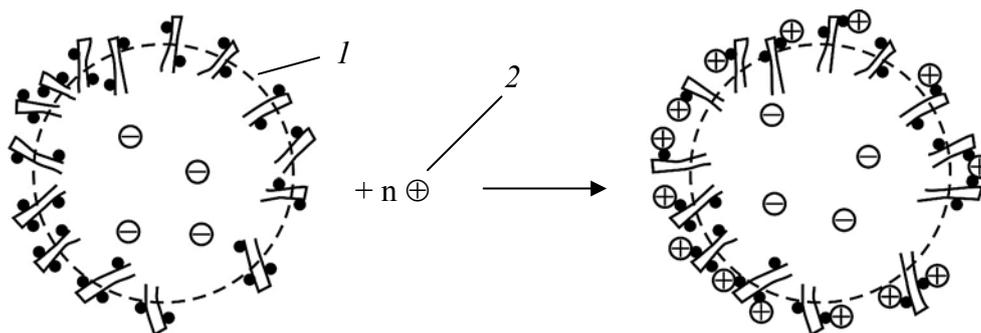


Рис. 1.9. Схема образования мозаичной структуры зарядов на «поверхности» флокул при адсорбции молекул полиэлектролита:

1 – отрицательно заряженные флокулы;

2 – положительно заряженные молекулы полиэлектролита;

• – условное обозначение отрицательного заряда на поверхности волокна

Флокулирующую активность поликатионита повышают увеличением содержания в его полимерной цепи функциональных групп, например четвертичных аммониевых групп [103]. Это увеличивает вероятность электростатической флокуляции, однако роль гидрофобизирующего фактора незначительно уменьшается. Поэтому оптимальное соотношение между гидрофобными и гидрофильными центрами в молекулах поликатионита приводит к тому, что кроме электростатического фактора возрастает роль фактора проклейки [105, 106].

При использовании солей аминов отрицательные центры чередуются с нейтрализованными, но более гидрофобными центрами, чем в случае применения поликатионита [107–109].

При использовании высших аминов фактор проклейки, как показал V. Hinsky [109], доминирует над компенсацией поверхностных зарядов. Из рис. 1.10 видно, что при адсорбции высшие амины своей единственной аминогруппой частично компенсируют отрицательный заряд поверхности волокна, в то время как поликатионит, благодаря избыточному количеству положительных центров, сразу же при адсорбции на отрицательном центре волокна создает локальный положительный центр достаточно большой площади. Это вызывает образование мозаичной структуры распределения зарядов и последующую флокуляцию при расходах полиэлектролита, явно недостаточных для полной компенсации заряда.

Мозаичное распределение зарядов и гидрофобных зон вызывает возникновение структур как за счет электростатических, так и гидрофобных взаимодействий. Поскольку суммарная доступная поверхность волокнистой массы уменьшается с увеличением ее концентрации,

то возрастание степени флокуляции и снижение сдвиговых усилий способствуют минимизации оптимального расхода поликатионита до значений 0,01–0,04% от массы абсолютно сухого волокна.

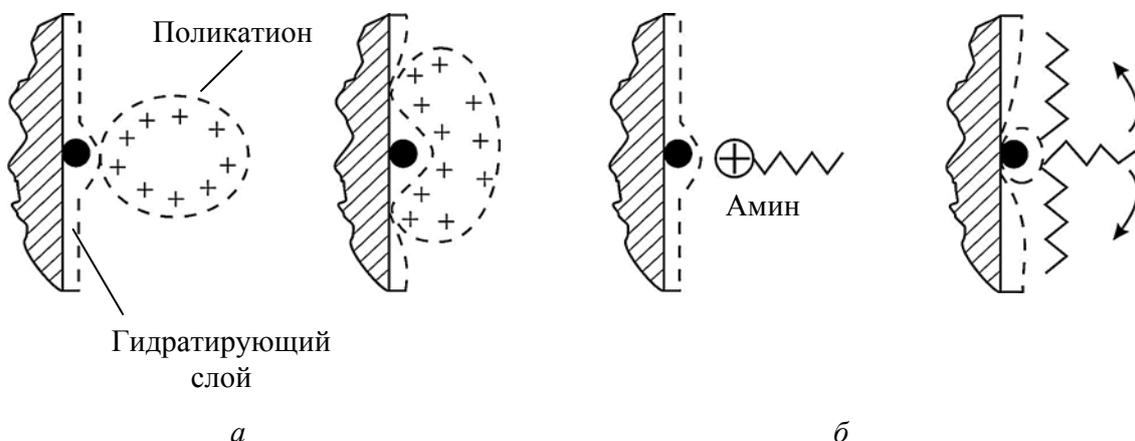


Рис. 1.10. Схема адсорбции на отрицательном центре волокна:
а – поликатионита; б – аминана

В реальных условиях полиэлектролит целесообразно вводить в волокнистую суспензию при тщательном ее перемешивании [97–109].

Большие начальные флоки разрушаются в потоке до более мелких флоков и свободных волокон. Вторичные флоки и мелкие волокна, быстро адсорбируя добавленные поликатиониты, при «успокоении» массы, например в напорном ящике, выполняют роль «собирателей» еще более мелких компонентов бумажной массы, образуя микрофлоки. Последние, благодаря хаотичности флокуляции, могут иметь на своей «поверхности» некоторое количество некомпенсированных положительных центров. Это приводит к дальнейшей флокуляции с образованием малопрочных макрофлокул.

При выходе на сеточный стол бумаго- или картоноделательной машины макрофлоки претерпевают различную степень разрушения в зависимости от гидродинамических условий формования бумажного полотна в зоне напуска массы, что в значительной степени, как установила группа исследователей под руководством А. А. Берлина [110], определяет возможную эффективность флокулянта как интенсификатора обезвоживания в определенных условиях.

Учеными Y. Jen и С. Н. Clinton [111] установлено, что при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой среде и наполнении бумажной массы молекулы поликатионитов адсорбируются волокном раньше, чем укрупненные и тем более крупнодисперсные коагуляты и

частицы наполнителя (каолина). Это снижает удержание проклеивающих комплексов и частиц наполнителя в структуре бумажного полотна.

При канифольной проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с последующим наполнением бумажной массы и введением в основной технологический поток поликатионита флокулирующая эффективность последнего возрастает [112–118]. Усиление электростатического фактора приводит к улучшению гидрофобности клееных видов бумаги и картона. Для достижения положительных результатов не обязательно добиваться полной компенсации всех отрицательно заряженных центров на поверхности волокон.

Поэтому введение поликатионитов в волокнистую суспензию (однородную по длине волокон) с пониженным содержанием в ней мелкой фракции, закрывающей пространство пор, является, на наш взгляд, низкоэффективным. Замена традиционной проклейки бумаги и картона в кислой среде на проклейку в нейтральной среде при одновременном введении в такую химико-технологическую систему оптимального количества поликатионитов сопровождается интенсификацией процессов флокуляции. Это позволяет не только решить экологические проблемы, но и способствует как расширению ресурса управления качеством клееных видов бумажной и картонной продукции, так и снижению ее себестоимости.

Особенности применения катионных полиэлектролитов при производстве клееных видов бумаги и картона. В Республике Беларусь широко используется ППЭС с торговой маркой «Водамин-115» (производитель Новополоцкое ПО «Полимир»). Этот поликатионит не только проявляет флокулирующую активность, но и способствует повышению влагопрочности бумаги и картона. Смоле «Водамин-115» применяют также на ведущих бумажных и картонных предприятиях нашей страны, в частности на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь, ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”», ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”», ОАО «Бумажная фабрика “Герой Труда”». При производстве специальных видов бумажной и картонной продукции иногда применяются катионные полиэлектролиты ВПК-402, ПАА, ПЭИ, Л-14 и ПКБ-1, серийное производство которых организовано в странах СНГ.

Существующие технологические схемы введения катионных полиэлектролитов в основной технологический поток предусматривают дозирование их растворов в машинный бассейн, т. е. перед введением раствора электролита (сульфата алюминия). Рекомендуемый расход полиэлектролита находится в пределах 1,6–3,5 кг/т в зависимости от вида вырабатываемой бумажной и картонной продукции

и требований, предъявляемых к ее показателям качества. Поскольку на отечественных предприятиях для проклейки бумаги и картона традиционно применяется укрепленный клей марки ТМ или ЖМ, то флокулирующая способность используемых полиэлектролитов проявляется в кислой среде, так как значение рН бумажной массы в напорном ящике находится в пределах 4,8–5,4.

На ведущих зарубежных бумажных и картонных предприятиях внедрены технологии применения таких полиэлектролитов, как Праестол, полиакриламид и его производные, полиэтиленимин, Polimin, Катфлок, полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола, катионированный крахмал, различные марки Седипура, Пьюрифлока, Сепарана, Магнифлока и Суперфлока [119–121]. При этом практикуется «дробный» метод введения полиэлектролита в основной технологический поток, в частности от 20 до 70% от общего его количества – в размотую волокнистую массу и остальное количество – в напорный ящик бумаго- или картоноделательной машины.

Исследования, проведенные В. В. Тесленко [122], показали, что высокомолекулярные полиэлектролиты проявляют наибольшую эффективность при производстве книжно-журнальной продукции в кислой среде. Поликатиониты Кюмене-435 и Urecoll A-Pulver, как установлено группой исследователей под руководством Я. Ивановой [123] и В. Камутского [124], повышают прочность бумаги во влажном состоянии от 6 до 10 Н. Для улучшения удержания мельштоффа Z. Weigl и M. Corous-Tolle [125] предлагают применять полиакриламид.

Для интенсификации процессов электролитной коагуляции и флокуляции при изготовлении обойной бумаги, содержащей 50% древесной массы и 50% беленой бисульфитной целлюлозы, группа исследователей под руководством В. П. Ступака [126] предлагает применять способ, по которому в бумажную массу, содержащую проклеивающее вещество и наполнитель, вводят сначала полиакриламид, а затем алюмосодержащий электролит.

Применение 2,0–2,2% полиаминового электролита, обработанного полиакриламидом, как показал S. Ackel Charess [127], или 0,9–1,1% водорастворимого полимеризата амида, как рекомендует L. Friedrich с исследователями [128], в присутствии 2,5% сульфата алюминия позволяет интенсифицировать процессы электролитной коагуляции и флокуляции в бумажной массе, содержащей более 40% коротковолокнистой фракции и проклеенной высокосмоляной ГМК (расход 1,5% от массы абсолютно сухого волокна). Степень удержания мелковолокнистой фракции и коагулятов возрастают на 5–7 и 3–4% соответственно.

Полиаминовый коагулянт, обработанный полиакриламидом, повышает эффективность флокуляционного процесса, а полимеризат амида интенсифицирует процесс электролитной коагуляции.

Для флокуляции волокнистой суспензии и повышения влагопрочности до 9–15% при изготовлении бумаги, проклеенной в кислой среде, широко используются ППЭС [129] и полиаминполиакриловая смола [130]. Наибольшее распространение нашли полиэтиленимин, полиакриламид и галактоманнан [131–133], а также различные модификации катионированного крахмала [119, 134–136]. В качестве электролитов используют сульфат алюминия [119, 131–133], полиалюминийхлорид [134] и полидиаллилдиметиламмонийхлорид [135, 136].

Для повышения влагопрочности бумаги от 10 до 15% в бумажную массу вводят мочевино- или меламиноформальдегидные смолы (при проклейке в кислой среде) [134] и хлоргидриновые смолы (при проклейке в нейтральной и слабощелочной средах) [135].

Для повышения удержания наполнителя от 52 до 65–70% при производстве бумаги нейтральным способом японские исследователи [137] предлагают добавлять в проклеенную бумажную массу 0,02% флокулянта (акрилоэпоксиэтилтриметиламмониевого и акриламидного сополимера), 2,0% сульфата алюминия и 0,05% полихлорида алюминия.

Применение в качестве коагулянта смеси, состоящей из полихлорида алюминия и сульфата алюминия, при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии карбоната кальция (расход 25–30% от абсолютно сухого волокна), как установлено группой исследователей под руководством L. Hernanous [138], способствует интенсификации процесса флокуляции.

Группой исследователей под руководством Е. М. Немчиновой [139] установлено, что аналогичные практические эффекты достигаются при совместном использовании сульфата алюминия и анионоактивной аминокформальдегидной смолы, модифицированной сульфатом натрия. Эту закономерность подтвердила группа исследователей под руководством Otto J. Kallmes [120] и T. Linolstrom [121] введением катионированного крахмала или, как показали Г. Л. Емнило и Г. И. Чижов [140], последовательной обработкой бумажной массы катионированным крахмалом и анионным полиакриламидом.

Дополнительное введение в химико-технологическую систему полиэлектролита интенсифицирует протекание флокуляционного процесса [138], способствует улучшению гидрофобности [120, 121, 140] и прочности [138, 140] бумаги и картона, а также повышает степень удержания в структуре бумажного полотна карбоната кальция [140] и каолина [141].

Применение полиакриламида способствует повышению степени удержания наполнителя и мелштоффа в структуре бумажного полотна на 20–25% и в 1,5–2,0 раза соответственно [142]. Флокулирующая активность полиакриламида, как установлено П. А. Рыльской [97], повышается с увеличением линейности этого регулярного сополимера за счет повышения содержания в его макромолекуле карбоксильных групп до 1/3 от общего количества групп и степени его полимеризации; молекулярная масса модифицированного полиакриламида находится в пределах 107 500–2 380 000 у. е.

Интенсификацию флокуляционного процесса в дисперсной системе при использовании полиакриламида осуществляют несколькими способами: а) предварительным проведением процесса электролитной коагуляции ГМК с дополнительным введением в бумажную массу катионированного крахмала [143]; б) введением в бумажную массу сначала полиакриламида, а затем алюмосодержащего электролита [144]; в) предварительной обработкой наполнителя (например, карбоната кальция, сернокислого бария, каолина, талька и двуокиси титана) катионированным крахмалом с последующим введением в проклеенную бумажную массу полиакриламида [145]; г) дозировкой в волокнистую суспензию, проклеенную в нейтральной или слабощелочной средах, сначала катионированного крахмала, а затем полиакриламида [146]; д) введением в проклеенную волокнистую суспензию полиакриламида, дополнительно модифицированного эпихлоргидрином [147].

Полиэтиленимин проявляет свою флокулирующую активность при проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах [148], а также он повышает структурно-механическую прочность волокнистых полидисперсных систем на 10–30% [149] и снижает электрокинетические свойства проклеенной бумажной массы [151–154]. Повышению флокулирующих свойств полиэтиленимина способствует увеличение его молекулярной массы [155], дополнительное введение в полидисперсную систему полиакриламида [156, 157], амифлока [158], акриловой кислоты и акрилонитрила [159]. При этом повышается разрушающее усилие во влажном состоянии от 9 до 12–15 Н, увеличивается удержание проклеивающих комплексов на 10–25% и снижается содержание взвешенных веществ в регистровой воде на 30–40%.

Применение двойных полимерных систем, состоящих из смеси полиэтиленимина и неионогенного полиэлектролита или смеси полиэлектролитов с противоположными зарядами ионов, усиливает флокулирующую активность полиэлектролитов и способствует проявлению синергического эффекта [160].

При канифольной проклейке бумаги и картона в нейтральной среде для решения практических задач целесообразно применять полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу («Водамин-115»), ВПК-402, полиакриламид и его модификации (в частности, Праестол) или полиэтиленимин, а также анионные полиэлектролиты (например, водорастворимый полимер ВРП).

Стратегия введения катионных полиэлектролитов в основной технологический поток зависит от их физико-химических свойств, а также от композиционного и фракционного состава бумажной массы, расходных и режимных параметров ее проклейки и наполнения. Все это оказывает существенное влияние на интенсивность протекающих процессов пептизации коагулятов и флокуляции волокнистой суспензии.

Таким образом, отличительной особенностью процесса проклейки бумаги и картона в присутствии катионных полиэлектролитов является интенсификация процесса флокуляции. Однако при определенных условиях катионные полиэлектролиты могут, по нашему мнению, оказывать пептизирующее действие на коагуляты, образовавшиеся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, что позволит перевести процесс канифольной проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

1.5. Научные и технические проблемы совершенствования технологического процесса проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли

Научные проблемы. Центральной проблемой при канифольной проклейке бумаги и картона является перевод процесса проклейки из традиционного режима *гомокоагуляции* (в системе присутствуют разновеликие, крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты, не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон) в более эффективный режим *гетероадагуляции* (в системе присутствуют мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы, обладающие повышенной кроющей способностью и высокими адгезионными свойствами по отношению к волокнам).

С научной точки зрения решение этой актуальной проблемы основывается, по нашему мнению, на управлении структурой и свойствами коагулюмов. Они образуются при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК

с ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$), введенными в систему с раствором электролита, роль которого выполняет сульфат алюминия.

После агрегирования полученные коагуломы должны, на наш взгляд, формировать такие коагуляты, которые после пептизации (деагрегирования) при определенных условиях образуют новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Такие частицы должны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон, улучшая гидрофобность бумаги и картона при максимальном сохранении межволоконных сил связей. При таких условиях процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме *гетероадагуляции пептизированных частиц*.

Технические проблемы. При производстве клееных видов бумаги и картона в кислой и нейтральной средах возникают технологические, экономические и экологические проблемы. Это диктует необходимость решения следующих основных технических проблем.

Во-первых, требуется повысить и стабилизировать гидрофобность бумаги и картона при максимальном сохранении межволоконных сил связей.

Во-вторых, необходимо минимизировать затраты проклеивающих материалов и электролита и за счет этого появляется практическая возможность уменьшить себестоимость бумаги и картона.

В-третьих, необходимо решить проблему снижения загрязненности оборотных и сточных вод за счет повышения степени удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона.

Основной причиной существующих технических проблем является осуществление процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гомокоагуляции, так как образовавшиеся разновеликие и крупнодисперсные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон.

Вышеперечисленные технические проблемы могут быть успешно решены, по нашему мнению, за счет перевода процесса канифольной проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

К перспективным способам комплексного решения технологических, экономических и экологических проблем относится обеспечение пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, за счет управления дисперсностью и свойствами коагулятов с последующим их

дезагрегированием в присутствии гидрокососоединений алюминия и катионных полиэлектролитов.

Выводы по главе 1

1. Существующие теория и технология проклейки бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК основаны на адгезии проклеивающих комплексов на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Однако роль проклеивающих комплексов выполняют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, полученные в результате агрегирования электронеутральных коагулюмов.

2. Перспективным направлением повышения эффективности процесса проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах является концептуальное развитие теории и технологии клееных видов бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

3. Для комплексного решения технологических, экономических и экологических проблем, возникающих в технологии клееных видов бумаги и картона, необходимо выполнить следующие основные задачи:

– разработать технологические режимы получения коагулятов, способных к пептизации при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК, на основе изучения закономерностей коагуляции ГМК в присутствии положительно заряженных форм гидрокососоединений алюминия, сильноосновных и слабоосновных и катионных полиэлектролитов;

– определить оптимальные расходные и режимные параметры пептизации коагулятов и получить новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц на основе изучения закономерностей влияния природы нейтральных и высокосмоляных ГМК, вида и расходов пептизирующих ионов и рН проклеенной волокнистой суспензии на дисперсность, структуру и дзета-потенциал проклеивающих комплексов;

– количественно оценить и математически описать влияние основных технологических факторов на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц;

– разработать ресурсосберегающую технологию проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, обеспечивающую высокие потребительские и эксплуатационные свойства готовой продукции и позволяющую уменьшить расходы ГМК и электролита.

2. ПЕПТИЗАЦИЯ КОАГУЛЯТОВ. СВОЙСТВА ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

2.1. Роль процесса пептизации при проклейке бумаги и картона

Пептизацией называют обратный процесс образования из коагулятов устойчивой свободнодисперсной системы [160, 161]. В отличие от крупнодисперсных и электронейтральных коагулятов пептизированные частицы являются мелкодисперсными и положительно заряженными. Их коллоидно-химические и адгезионные свойства зависят, во-первых, от степени лиофильности исходной ГМК и структуры частиц дисперсной фазы, во-вторых, от вида и содержания в дисперсной системе ионов-коагуляторов, в-третьих, от структуры и размеров коагулятов, образовавшихся в результате агрегирования коагулюмов и, в-четвертых, от времени, прошедшего с момента коагуляции. Если коагуляция вызвана уменьшением или ликвидацией того или иного фактора устойчивости, как отмечает Ю. Г. Фролов [160], то для пептизации, как обратного процесса, требуется восстановление этого фактора.

Пептизацию коагулятов, как показал Д. А. Фридрихсберг [161] на примере соединений серебра, можно вызвать увеличением заряда на частицах путем изменения рН среды, уменьшением межфазного натяжения на частицах и т. д.

Поскольку при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты в результате агрегирования коагулюмов [3, 7–9, 48, 163, 164], то для пептизации, наоборот, характерно дезагрегирование таких коагулятов с образованием новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц [165–174]. Поэтому коагуляция представляет собой процесс, характеризующийся обратимостью. В процессе пептизации энергия затрачивается на работу против межмолекулярных, а не химических сил [162, с. 252].

В настоящее время проблема обеспечения пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, оставалась нерешенной. Это не позволяло восстановить проклеивающие свойства коагулюмов и обеспечить перевод процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц [175–179]. Поэтому решение проблемы

обеспечения пептизации коагулятов в технологии клееных видов бумаги и картона представляет научный и практический интерес.

К перспективным способам обеспечения пептизации коагулятов, по нашему мнению, относится, во-первых, получение коагулятов с требуемой степенью дисперсности и, во-вторых, последующее введение в систему строго определенного количества электролита и катионного полиэлектролита, проявляющих пептизирующее действие. Для этого необходимо решить следующие основные задачи:

– изучить влияние различных форм ГСА на свойства коагулятов и их способность пептизироваться;

– определить оптимальные расходные и режимные параметры обеспечения пептизации коагулятов в зависимости от условий электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК;

– изучить свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов.

Управление процессами коагуляции и пептизации предлагается осуществлять путем целенаправленного изменения содержания в дисперсной системе электролита $R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК с заданным содержанием в нем форм ГСА (табл. 2.1) [4] и катионных полиэлектролитов $R_{i,j}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК.

Таблица 2.1

Влияние pH раствора электролита на содержание форм ГСА

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА |
|-------------------------|---|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ |
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ |
| 6,80 | 20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ |
| 9,10 | 60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ |

Ниже приведены результаты исследований и принятые условные обозначения:

– коагуляция (первая область) начинается при содержании в системе ионов-коагуляторов в количестве $R_{1,н}$ и завершается при $R_{1,к}$;

– последующее добавление в такую систему электролита и катионного полиэлектролита в количестве $R_{п,н}$ приводит к началу протекания процесса пептизации коагулятов; этот процесс завершается при $R_{п,к}$;

– полученные пептизированные частицы существуют в дисперсной системе, когда содержание электролита и катионного полиэлектролита находится в диапазоне от $R_{п,1}$ до $R_{п,2}$;

– коагуляция (вторая область) происходит при дальнейшем увеличении содержания в системе ионов-коагуляторов от $R_{2,н}$ до $R_{2,к}$; при этом происходит агрегирование пептизированных частиц за счет снижения их агрегативной устойчивости.

Свойства коагулятов характеризовали степень агрегирования коагулюмов N_m [180, 181] и средним диаметром $d_{ср}$, нм, [182, 183]. Проведенные нами турбидиметрические исследования показали [2, 22, 184–187], что при определенных условиях коагуляты способны пептизироваться, так как мутность дисперсной системы уменьшается; при этом в области существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц она была такой же, как и для исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК.

2.2. Влияние гидроксосоединений алюминия на свойства коагулятов и их способность пептизироваться

Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит». В табл. 2.2 приведены результаты исследований по изучению влияния электролита и содержания в нем форм ГСА $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ на свойства коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ, и их способность пептизироваться.

Таблица 2.2

Влияние электролита на свойства коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ, и их способность пептизироваться

| Содержание электролита в дисперсной системе | | | | рН* дисперсной системы | Свойства коагулятов | | |
|--|-----------|-----------|-----------|------------------------|---------------------|---------------|-----------------------------|
| $R_{1,н}$ | $R_{1,к}$ | $R_{2,н}$ | $R_{2,к}$ | | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| <i>Применение раствора электролита с рН 1,95</i> | | | | | | | |
| 0,05 | 0,37 | – | – | 6,0–6,5 | 20–25 | 3 800–4 700 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 2,70</i> | | | | | | | |
| 0,08 | 0,55 | – | – | 6,0–6,5 | 18–24 | 3 400–4 600 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 3,50</i> | | | | | | | |
| 0,14 | 0,37 | – | – | 6,0–6,5 | 17–23 | 3 250–4 370 | Да |

| Содержание электролита в дисперсной системе | | | | рН* дисперсной системы | Свойства коагулятов | | |
|--|-----------|-------------|-----------|---|---------------------|---------------|-----------------------------|
| $R_{1,н}$ | $R_{1,к}$ | $R_{2,н}$ | $R_{2,к}$ | | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Применение раствора электролита с рН 3,75</i> | | | | | | | |
| 0,17 | 0,39 | – | – | 6,0–6,5 | 7–12 | 1 330–2 200 | Да |
| <i>Применение раствора электролита с рН 4,30</i> | | | | | | | |
| 0,22 | 0,45 | – | – | 6,0–6,5 | 5–10 | 900–1 900 | Да |
| <i>Применение раствора электролита с рН 5,30</i> | | | | | | | |
| 0,34 | 0,55 | – | – | 6,0–6,5 | 5–10 | 900–1 900 | Да |
| <i>Применение раствора электролита с рН 6,80</i> | | | | | | | |
| 54,6 | 148,4 | – | – | 6,8–7,2 | 12–18 | 2 300–3 400 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 9,10</i> | | | | | | | |
| 90,0 | 148,4 | – | – | 8,6–8,8 | 10–16 | 1 900–3 000 | Нет |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| <i>Применение раствора электролита с рН 1,95</i> | | | | | | | |
| 0,05 | 0,37 | 1,65 | 4,48 | 4,0–5,5 | 28–32 | 2 500–6 100 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 2,70</i> | | | | | | | |
| 0,08 | 0,55 | 1,65 | 8,10 | 4,0–5,5 | 25–30 | 4 800–5 700 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 3,50</i> | | | | | | | |
| 0,14 | 0,37 | 1,65 | 9,53 | 4,0–5,5 | 22–26 | 4 200–5 000 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 3,75</i> | | | | | | | |
| 0,17 | 0,39 | 1,68 | 12,2 | 4,0–5,5 | 16–20 | 3 000–3 800 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 4,30</i> | | | | | | | |
| 0,22 | 0,45 | 1,82 | 14,9 | 4,0–5,5 | 15–20 | 2 850–3 800 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 5,30</i> | | | | | | | |
| 0,34 | 0,55 | 2,01 | 16,4 | 5,3–5,5 | 13–17 | 2 470–3 250 | Нет |
| <i>Применение раствора электролита с рН 6,80</i> | | | | | | | |
| 54,6 | 148,4 | Более 148,4 | | Вторая область коагуляции не достигнута | | | |
| <i>Применение раствора электролита с рН 9,10</i> | | | | | | | |
| 90,0 | 148,4 | Более 148,4 | | Вторая область коагуляции не достигнута | | | |

В первой области быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ дисперсная система имеет рН* 6,0–6,5 [2] и содержит 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 20–40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 50–70% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$. Коагуляты имеют $5 \leq N_m \leq 25$ и $900 \leq d_{ср} \leq 4700$. Установлено, что коагуляты, имеющие $5 \leq N_m \leq 23$ и $900 \leq d_{ср} \leq 2200$, способны пептизироваться. Такие коагуляты образуются при использовании раствора электролита с рН 3,50–5,30 (содержит 10–40% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10–40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и не более 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$). Во всех остальных возможных случаях образуются

разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, имеющие $12 < N_m \leq 25$ и $2300 < d_{cp} \leq 4700$ и не способные пептизироваться.

Во *второй области быстрой коагуляции*, когда дисперсная система содержит избыточное количество электролита и имеет рН* 4,0–5,5, образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, имеющие $13 \leq N_m \leq 32$ и $2470 \leq d_{cp} \leq 6100$. Такие коагуляты, как правило, не пептизируются [3].

Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит». Результаты турбидиметрических исследований подтвердили выдвинутую нами гипотезу о существовании области пептизации коагулятов. Однако избыточное содержание электролита в дисперсной системе приводит к нарушению агрегативной устойчивости пептизированных частиц и протеканию коагуляционного процесса во второй области.

В *первой области быстрой коагуляции* дисперсная система имеет рН* в диапазоне 4,6–7,4 (применяется раствор электролита с рН 1,95–2,70), 6,3–7,4 (применяется раствор электролита с рН 3,50–4,30), 7,1–7,4 (применяется раствор электролита с рН 5,30) и 7,1–8,8 (применяются растворы электролита с рН 6,80 и 9,10).

Однако пептизирующиеся коагуляты образуются только при использовании раствора электролита с рН 5,30 и 6,80. В этом случае степень агрегирования коагулюмов N_m и размер коагулятов d_{cp} , нм, не превышают 8 и 1400 нм соответственно, когда дисперсная система имеет рН* 7,1–7,4 и в ней присутствуют 5–10% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 90–95% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$. При таких условиях N_m снижается от 19–23 до 8, а d_{cp} уменьшается от 3240–4000 до 530–1400 нм. Поэтому управление коагуляционным процессом повышает вероятность образования коагулятов, способных пептизироваться [22, 184, 188].

Во *второй области быстрой коагуляции* образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, имеющие $10 \leq N_m \leq 30$ и $1750 \leq d_{cp} \leq 5300$. Такие коагуляты не пептизируются [3].

Следовательно, в первой области быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 образуются пептизирующиеся коагуляты (имеют $3 \leq N_m \leq 8$ и $530 \leq d_{cp} \leq 1400$), а во второй области коагуляции – непептизирующиеся коагуляты (имеют $9 \leq N_m \leq 23$ и $1470 \leq d_{cp} \leq 4000$).

Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит». Результаты проведенных нами турбидиметрических исследований подтверждают существование области пептизации коагулятов.

В первой области быстрой коагуляции при определенных условиях образуются коагуляты с различной степенью агрегирования коагулюмов. Пептизирующиеся коагуляты образуются в том случае, когда коагуляционный процесс протекает при использовании раствора электролита с рН 1,95–3,50 (содержит не менее 90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и не более 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$). Их размеры находятся в пределах $1400 \leq d_{\text{cp}} \leq 3000$, что можно объяснить невысокой степенью агрегирования коагулюмов $7 \leq N_m \leq 15$ [189]. Однако коагуляты, полученные при использовании раствора электролита с рН 3,75–9,10, не способны пептизироваться несмотря на то, что они имеют $4 \leq N_m \leq 11$ и $800 \leq d_{\text{cp}} \leq 2200$. Вероятно, это связано с проявлением стабилизирующего действия присутствующих в системе электронейтральных молекул $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$.

Во второй области быстрой коагуляции образуются коагуляты, не способные пептизироваться, так как они являются разновеликими ($9 \leq N_m \leq 25$) и крупнодисперсными ($1800 \leq d_{\text{cp}} \leq 5000$) [2].

Следовательно, коагуляты, имеющие $7 \leq N_m \leq 15$ и $1400 \leq d_{\text{cp}} \leq 3000$, пептизируются, а коагуляты, имеющие $9 \leq N_m \leq 25$ и $1800 \leq d_{\text{cp}} \leq 5000$, не пептизируются.

Система «высокосмоляная гидродисперсия ГМВС-2Н – электролит». Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе ЭМ-125 (рис. 2.1), подтверждают возможность протекания процесса пептизации коагулятов. Видно, что после добавления к исходной ГМК (рис. 2.1, а) раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) в количестве $R_{1,\text{к}} = 0,13$ (рис. 2.1, б) коагуляционный процесс протекает в первой области коагуляции; образовавшиеся коагуляты имеют $7 \leq N_m \leq 10$ и $1350 \leq d_{\text{cp}} \leq 1800$ [8].

Последующее добавление электролита в количестве $R_{\text{п,к}} = 0,45$ приводит к пептизации коагулятов [22]; размеры пептизированных частиц (рис. 2.1, в) максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы исходной ГМК (рис. 2.1, а).

Однако дальнейшее увеличение содержания электролита от $R_{2,\text{н}} = 2,01$ (рис. 2.1, з) до $R_{2,\text{к}} = 8,17$ (рис. 2.1, д) сопровождается потерей агрегативной устойчивости пептизированных частиц, что приводит к протеканию коагуляционного процесса во второй области быстрой коагуляции. Коагуляты являются разновеликими (имеют $10 \leq N_m \leq 18$) и крупнодисперсными ($1800 \leq d_{\text{cp}} \leq 3200$).

В первой области быстрой коагуляции образуются коагуляты, имеющие $7 \leq N_m \leq 10$ и $1350 \leq d_{\text{cp}} \leq 1800$ (рН 1,95), $6 \leq N_m \leq 9$ и $1100 \leq d_{\text{cp}} \leq 1620$ (рН 2,70), $5 \leq N_m \leq 9$ и $900 \leq d_{\text{cp}} \leq 1620$ (рН 3,50–3,75),

$5 \leq N_m \leq 8$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1400$ (pH 4,30), $5 \leq N_m \leq 7$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1300$ (pH 5,30–6,80), $4 \leq N_m \leq 8$ и $740 \leq d_{cp} \leq 1400$ (pH 9,10).

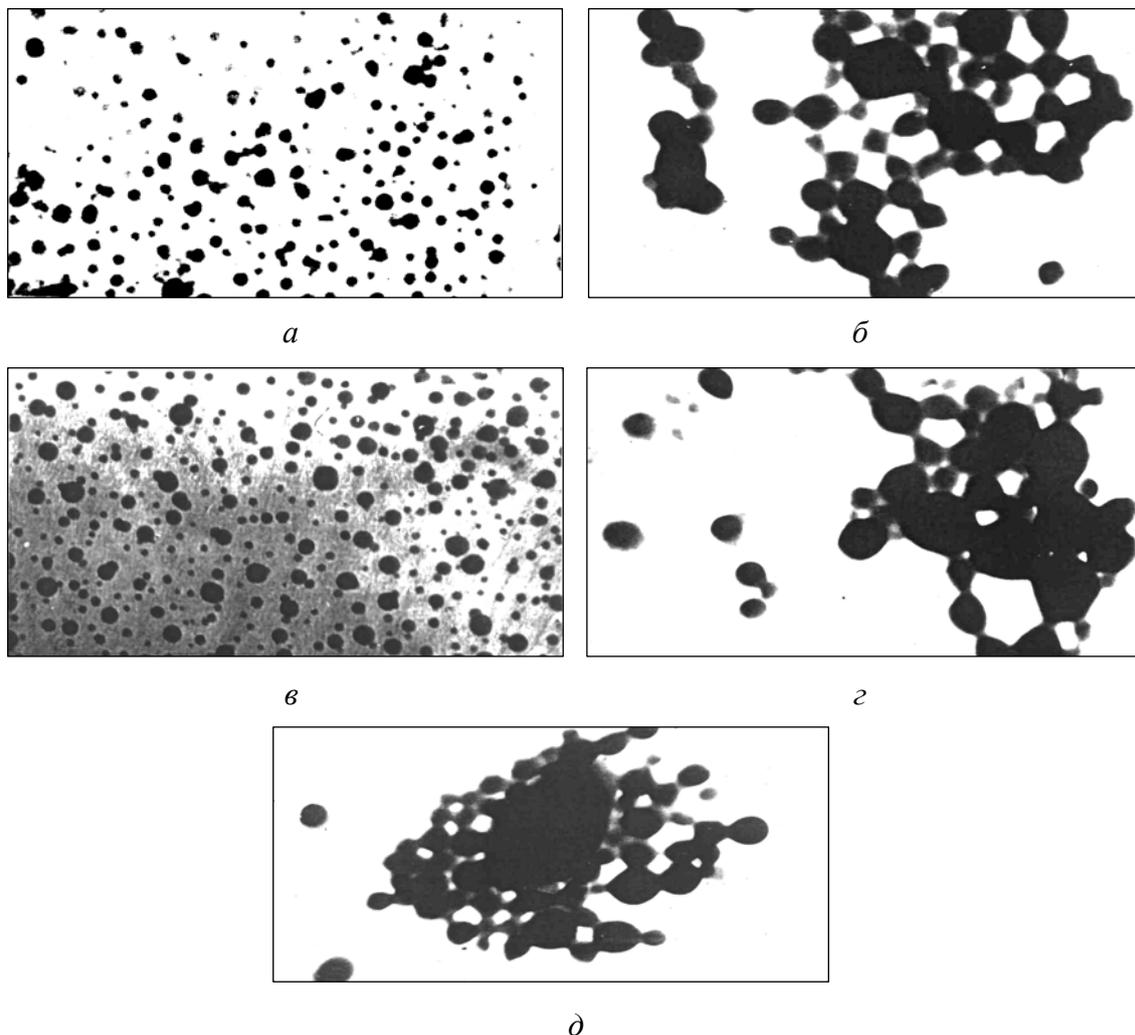


Рис. 2.1. Микрофотографии (500 нм):
а – высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н; *б* – коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции; *в* – пептизированных частиц;
г и *д* – коагулятов, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции

Во *второй области быстрой коагуляции* образуются коагуляты, имеющие $10 \leq N_m \leq 18$ и $1800 \leq d_{cp} \leq 3200$ (pH 1,95), $8 \leq N_m \leq 16$ и $1450 \leq d_{cp} \leq 2880$ (pH 2,70), $8 \leq N_m \leq 12$ и $1450 \leq d_{cp} \leq 2425$ (pH 3,50), $8 \leq N_m \leq 11$ и $1450 \leq d_{cp} \leq 2000$ (pH 3,75), $5 \leq N_m \leq 11$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1800$ (pH 4,30), $5 \leq N_m \leq 10$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1800$ (pH 5,30 и 6,80). Однако такие коагуляты не пептизируются, так как они сформированы из пептизированных частиц, потерявших свою агрегативную устойчивость из-за избыточного содержания в системе электролита [2].

Следовательно, коагуляты, имеющие $5 \leq N_m \leq 10$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1800$, пептизируются, а коагуляты, имеющие $8 \leq N_m \leq 18$ и $1450 \leq d_{cp} \leq 3200$, не пептизируются [184].

Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит». Установлено [12], что в *первой области быстрой коагуляции* образуются коагуляты, имеющие $6 \leq N_m \leq 10$ и $1130 \leq d_{cp} \leq 1810$ (рН 1,95), $5 \leq N_m \leq 9$ и $1000 \leq d_{cp} \leq 1400$ (рН 2,70), $3 \leq N_m \leq 6$ и $600 \leq d_{cp} \leq 1080$ (рН 3,50), $2 \leq N_m \leq 4$ и $260 \leq d_{cp} \leq 490$ (рН 3,75), $2 \leq N_m \leq 6$ и $260 \leq d_{cp} \leq 1200$ (рН 4,30), $2 \leq N_m \leq 3$ и $200 \leq d_{cp} \leq 350$ (рН 5,30), $2 \leq N_m \leq 4$ и $265 \leq d_{cp} \leq 440$ (рН 6,80), $2 \leq N_m \leq 3$ и $220 \leq d_{cp} \leq 350$ (рН 9,10).

Во *второй области быстрой коагуляции* образуются коагуляты, не способные пептизироваться [12]. Их размер увеличивается и достигает 1480 нм при $N_m = 8$. В такой системе также присутствуют коагуляты, имеющие $300 \leq d_{cp} \leq 1200$ нм и $2 \leq N_m \leq 7$. Поэтому крупнодисперсные коагуляты не пептизируются, а коагуляты меньшего размера – пептизируются. Это повышает неоднородность проклеивающих комплексов, состоящих из непептизированных коагулятов и пептизированных частиц.

Следовательно, коагуляты, имеющие $3 \leq N_m \leq 10$ и $600 \leq d_{cp} \leq 1810$, способны пептизироваться, а коагуляты, имеющие $4 \leq N_m \leq 18$ и $700 \leq d_{cp} \leq 3000$, не пептизируются.

Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит». В *первой области быстрой коагуляции* образуются коагуляты, имеющие $5 \leq N_m \leq 8$ и $1000 \leq d_{cp} \leq 1600$ (рН 1,95), $6 \leq N_m \leq 9$ и $1200 \leq d_{cp} \leq 2000$ (рН 2,70), $8 \leq N_m \leq 12$ и $1600 \leq d_{cp} \leq 2400$ (рН 3,50), $21 \leq N_m \leq 25$ и $4200 \leq d_{cp} \leq 5000$ (рН 5,30), $5 \leq N_m \leq 10$ и $1000 \leq d_{cp} \leq 2000$ (рН 6,80), $4 \leq N_m \leq 7$ и $800 \leq d_{cp} \leq 1400$ (рН 9,10). Установлено [2], что коагуляты, имеющие $5 \leq N_m \leq 14$ и $1000 \leq d_{cp} \leq 2800$, способны пептизироваться при определенных условиях.

Дальнейшее добавление электролита в количестве $R_{п,к} = 1,00$ приводит к пептизации коагулятов. Размеры пептизированных частиц максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы исходной ГМК.

Во *второй области коагуляции* образуются коагуляты, имеющие $4 \leq N_m \leq 7$ и $800 \leq d_{cp} \leq 1400$ (рН 1,95), $5 \leq N_m \leq 8$ и $1000 \leq d_{cp} \leq 1600$ (рН 2,70), $11 \leq N_m \leq 15$ и $2200 \leq d_{cp} \leq 3000$ (рН 3,50), $13 \leq N_m \leq 18$ и $2600 \leq d_{cp} \leq 3600$ (рН 3,75), $16 \leq N_m \leq 22$ и $3200 \leq d_{cp} \leq 4400$ (рН 4,30). Такие коагуляты не пептизируются [2].

Таким образом, при определенных условиях могут пептизироваться коагуляты, имеющие степень агрегирования $2 \leq N_m \leq 12$ и средний диаметр $400 \leq d_{cp} \leq 1080$ нм [2, 185].

2.3. Обеспечение пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли

К пептизированным частицам, по нашему мнению, должны предъявляться следующие требования: во-первых, они должны быть мелкодисперсными, т. е. иметь размер $d_{п}$, равный или близкий к диаметру частиц дисперсной фазы d_0 , содержащихся в исходной ГМК; во-вторых, они должны быть агрегативно устойчивыми, что позволит сохранить их дисперсность на протяжении длительного времени t и провести процесс канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции. Соблюдение этих основных условий позволяет считать, что протекает *полная* пептизация коагулятов.

С одной стороны, если пептизированные частицы обладают средней или низкой агрегативной устойчивостью, то это приводит к их агрегированию и, как следствие, $d_{п} > d_0$. С другой стороны, пептизация коагулятов может протекать только частично и в этом случае также выполняется условие $d_{п} > d_0$. Поэтому в этом случае процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает в промежуточном режиме, т. е. между гомокоагуляцией и гетероадагуляцией.

До настоящего времени проблема обеспечения пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, оставалась нерешенной. Поэтому особый научный и практический интерес представляет решение проблемы обеспечения пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, и получения агрегативно устойчивых мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

В качестве объектов исследований выбраны дисперсные системы, полученные путем добавления к 0,02%-ным ГМК (в частности, к нейтральным гидродисперсиям ТМ, ТМВС-2, ЖМ и высокосмоляным гидродисперсиям ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) расчетных количеств 0,5%-ных растворов электролита, отличающихся величиной рН и, следовательно, качественным и количественным распределением форм ГСА в виде $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$,

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$. Содержание электролита $R_{\text{эл}}$ в дисперсной системе увеличивали от $6,74 \cdot 10^{-3}$ до 148,41 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, т. е. $\ln R_{\text{эл}}$ повышали от $-5,0$ до $+5,0$.

Для каждой дисперсной системы определяли размеры проклеивающих комплексов, роль которых выполняли коагуляты, имевшие размер d_a , нм, и пептизированные частицы, имевшие размер d_n , нм, при увеличении t от 0 до 60,0 мин; для этого применяли турбидиметрический метод и метод электронной микроскопии. Кроме того, для проклеивающих комплексов определяли электрокинетический потенциал (метод макроэлектрофореза) [180], а также соотношение частиц в агрегированном n_a и пептизированном n_n состояниях [192, 193]. Для пептизированных частиц определяли агрегативную устойчивость (турбидиметрический метод) [180] при увеличении t от 0 до 60,0 мин и удельную энергию их взаимодействия $-U(h_0)$ [192].

Значения $-U(h_0)$, мДж/м², рассчитывали по известной в литературе [192] формуле

$$-U(h_0) \leq U_c \approx (\beta^* kT)/(Z\pi d_{\text{cp}} h_0), \quad (2.1)$$

где U_c – глубина первичного минимума, мДж/м²; $\beta^* = \ln(n_a/n_n)$; k – удельная электропроводность воды ($k = 6,2 \cdot 10^{-8}$), Ом·см; T – абсолютная температура ($T = 300$), К; Z – количество «соседей», взаимодействующих с коагулятом, шт.; d_{cp} – средний диаметр частицы, нм; h_0 – расстояние между частицами (межмолекулярное расстояние).

Определив энергию взаимодействия частиц с использованием эффективной константы Гамакера $A^* = 10^{-21}$, Дж:

$$u_k = (A^* d_{\text{cp}}) / (24h_0), \quad (2.2)$$

по формуле, полученной Ю. Г. Фроловым [160], рассчитывали величину n_n :

$$n_n = n_a e^{-\frac{Zu_k}{2kT}}. \quad (2.3)$$

Для определения u_k были проанализированы полученные нами зависимости $d_{\text{cp}} = f(R_{\text{эл}})$ (рис. 2.2–2.7), демонстрирующие влияние содержания в дисперсной системе электролита $R_{\text{эл}}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, на средний диаметр d_{cp} , нм, образовавшихся проклеивающих комплексов при увеличении продолжительности наблюдения t от 0,5 до 60,0 мин.

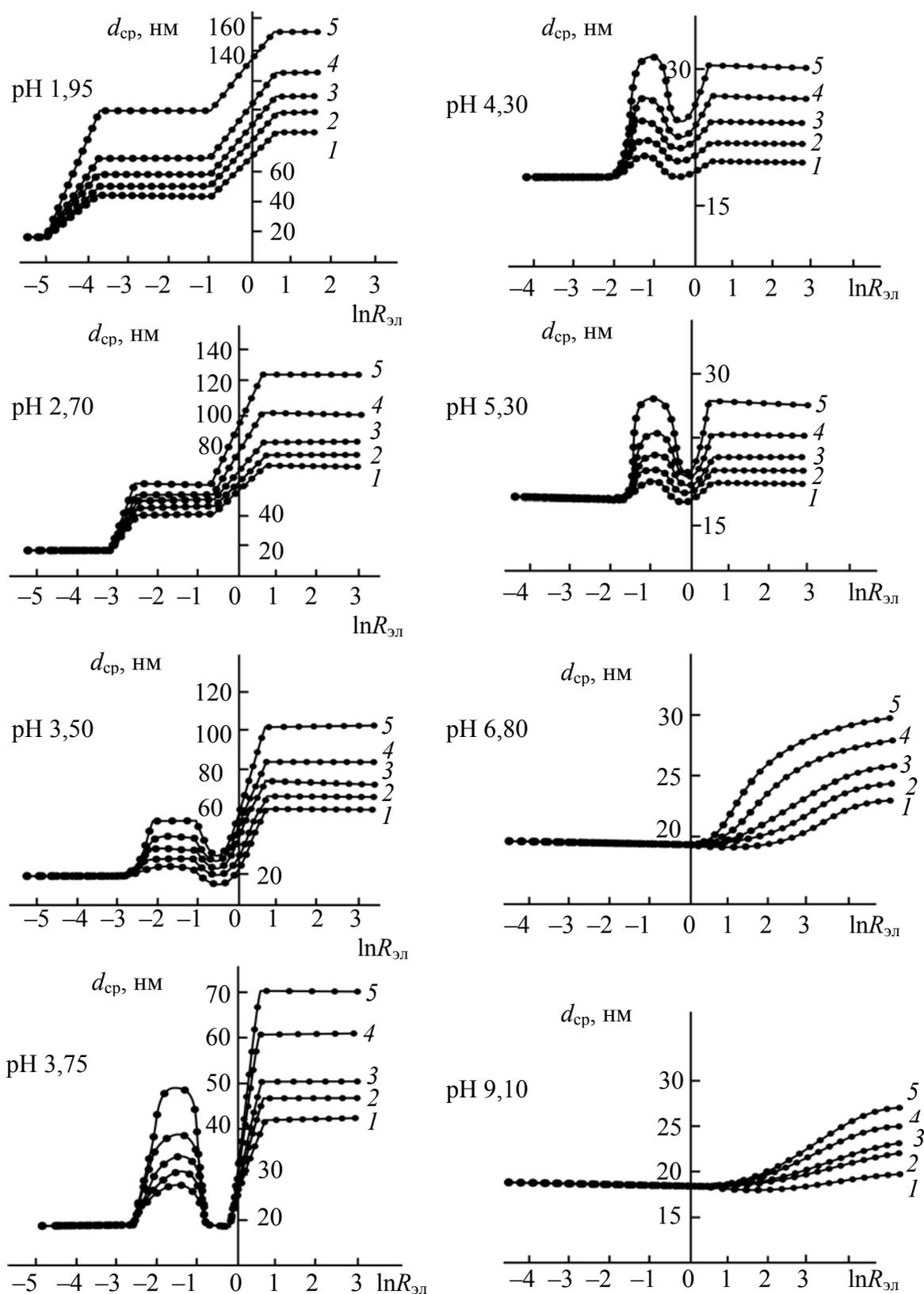


Рис. 2.2. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для системы «ТМ – электролит» при времени наблюдения t , мин: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

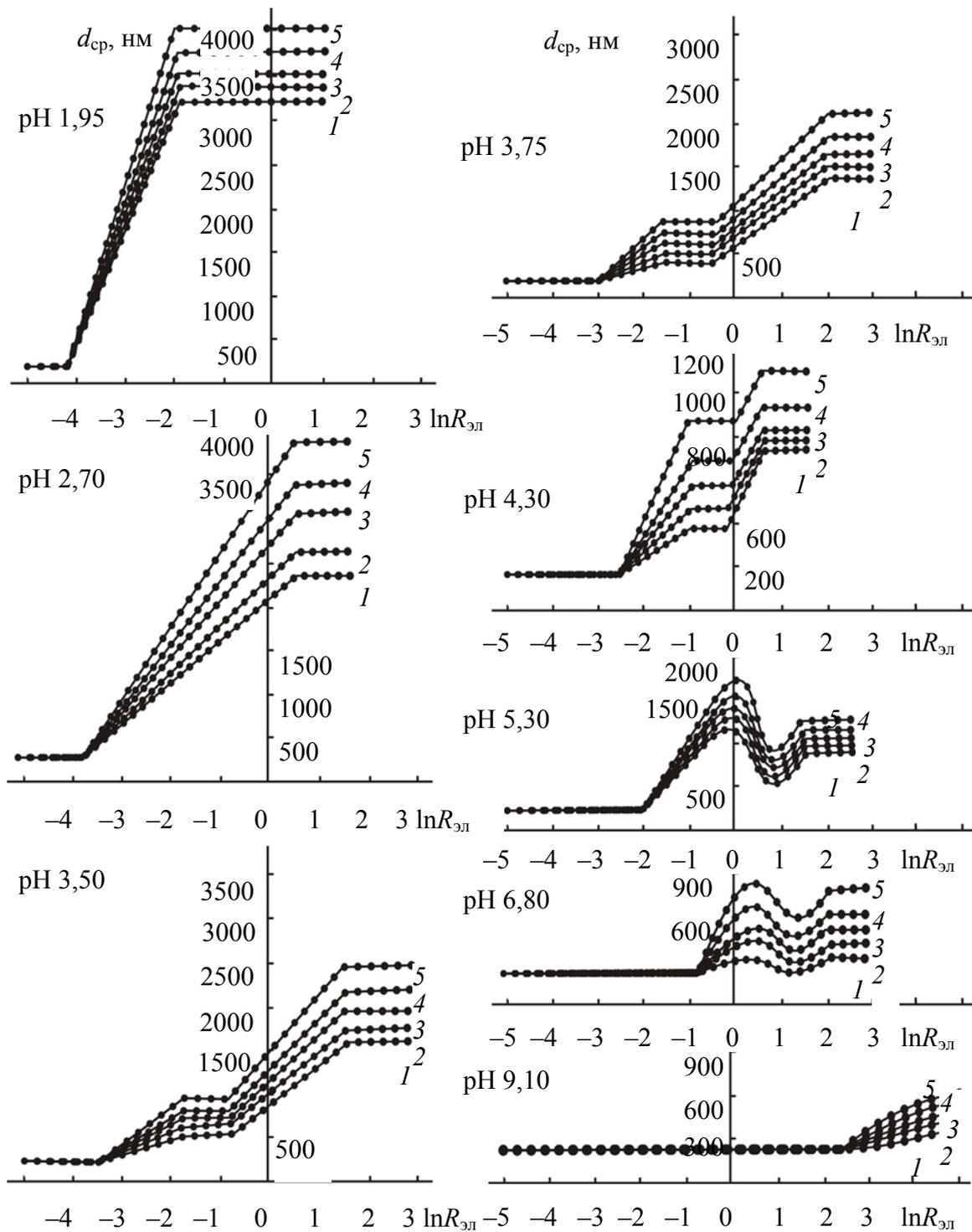


Рис. 2.3. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсной системы «ТМВС-2 – электролит» при времени наблюдения t , мин:
 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

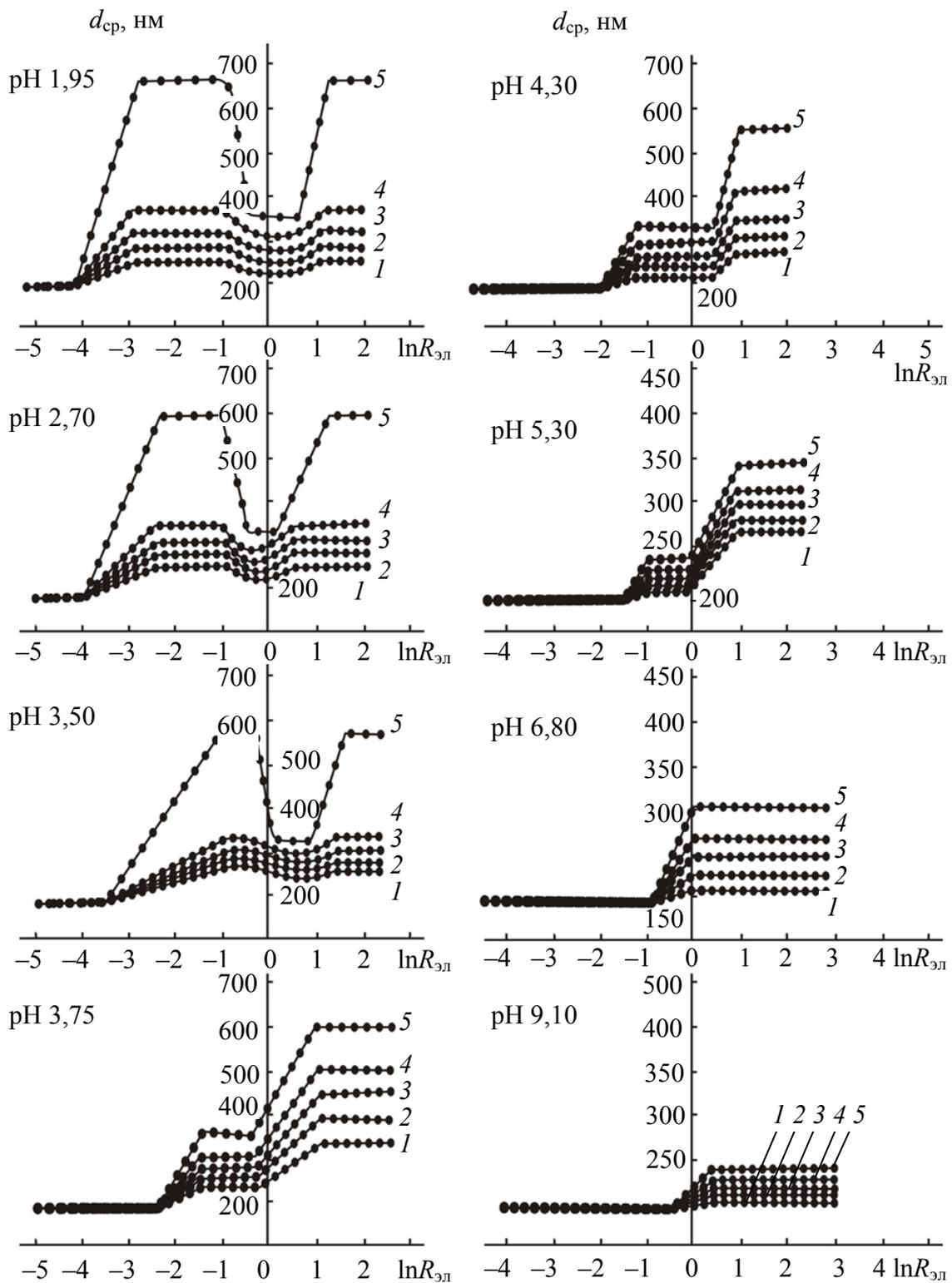


Рис. 2.4. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсной системы «ЖМ – электролит» при времени наблюдения t , мин:
 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

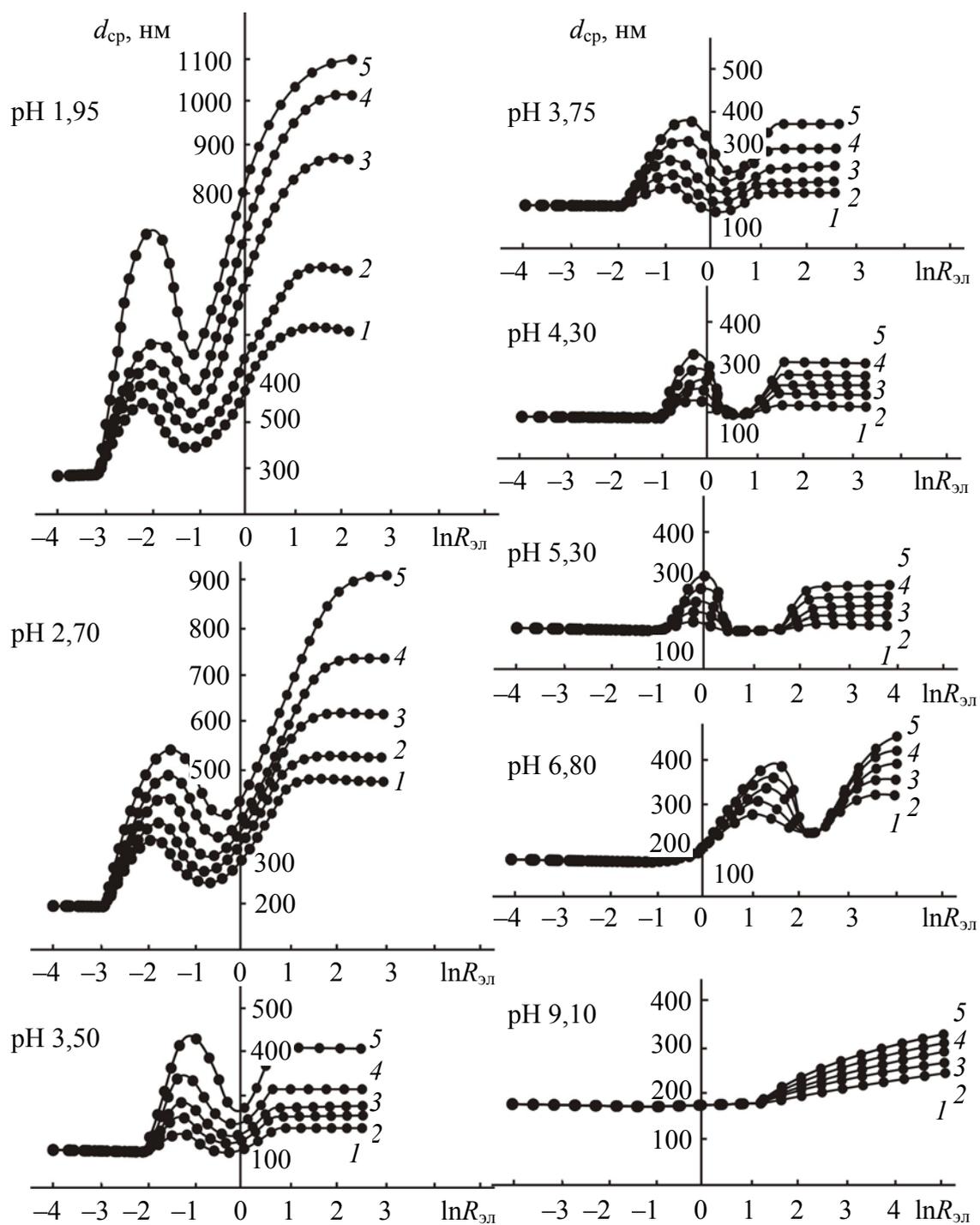


Рис. 2.5. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсной системы «ТМВС-2Н – электролит» при времени наблюдения t , мин:
 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

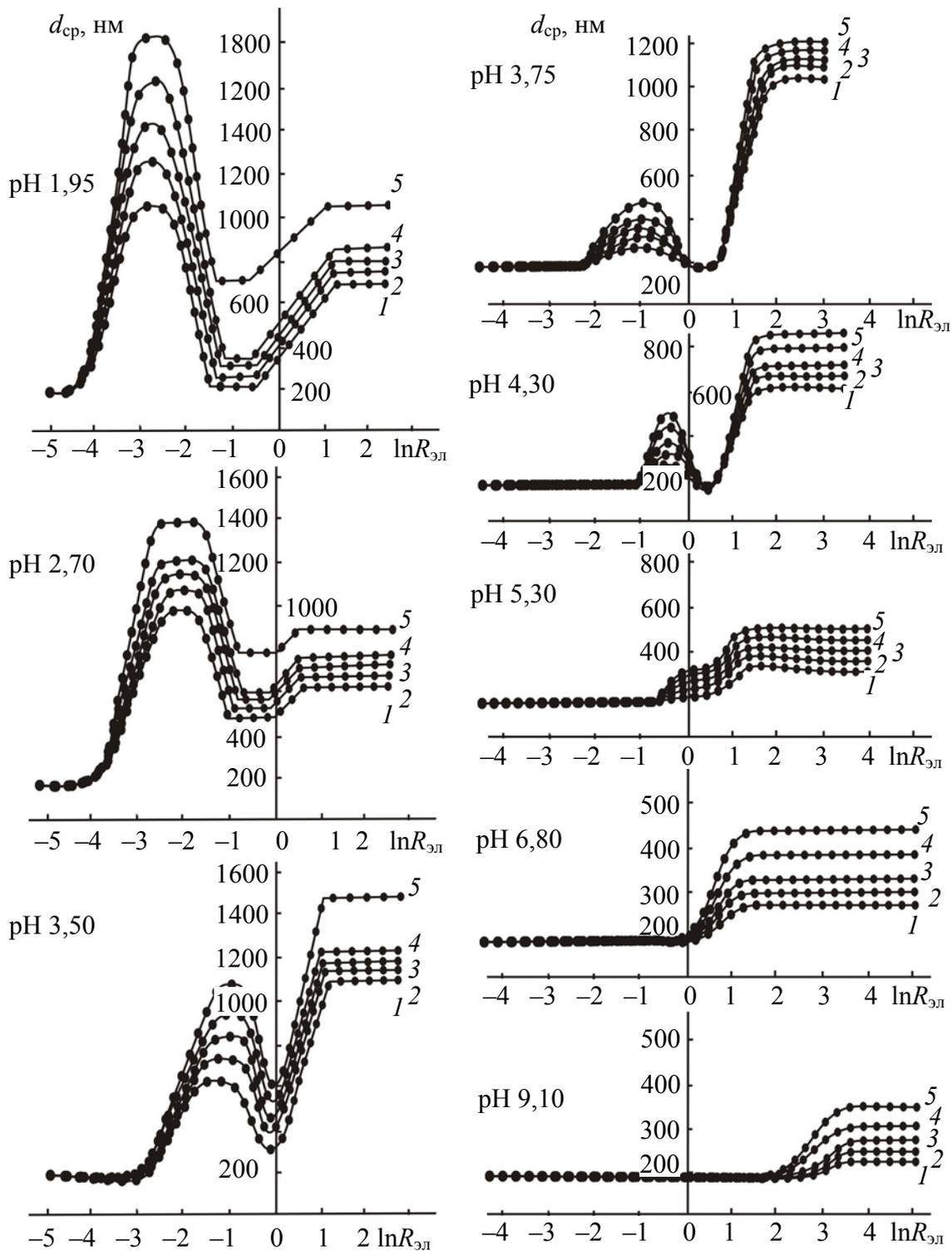


Рис. 2.6. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсной системы «ТМАС-3Н – электролит» при времени наблюдения t , мин:
 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

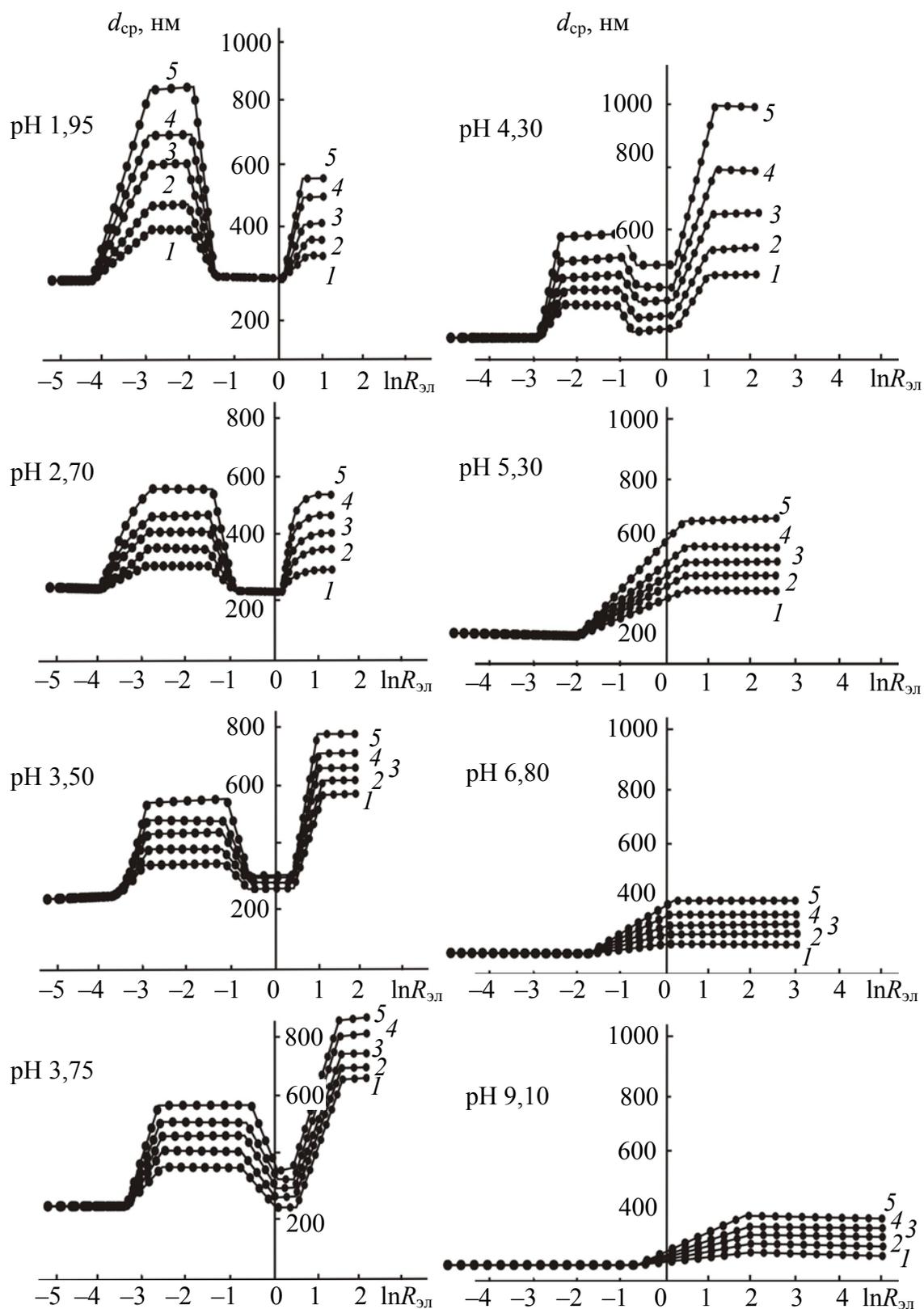


Рис. 2.7. Зависимость $d_{cp} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсной системы «Sacocell-309 – электролит» при времени наблюдения t , мин:
 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 60,0

Установлено [11, 22, 163–165, 184], что пептизация коагулятов протекает в том случае, когда в дисперсной системе присутствует оптимальное количество электролита $R_{\text{опт}}$ с необходимым содержанием в нем пептизирующих катионов, роль которых выполняют гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

При *полной* пептизации коагулятов образуются агрегативно устойчивые пептизированные частицы (табл. 2.3), размеры которых не изменяются во времени; поэтому выполняется условие $d_{\text{мин}} = d_{\text{п}} \approx d_0$.

Таблица 2.3

Свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов

| рН раствора электролита | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | | рН* дисперсной системы | Свойства пептизированных частиц | | |
|---|---|------------------|------------------|------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------|
| | $R_{\text{н}}$ | $R_{\text{п,1}}$ | $R_{\text{п,2}}$ | | $d_{\text{п}}$, нм | | Агрегативная устойчивость |
| | | | | | $t = 0,5$ мин | $t = 60,0$ мин | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | | | | | | |
| 3,50 | 0,38 | 0,45 | 0,67 | 5,6–5,9 | 190 | 250 | Средняя |
| 3,75 | 0,40 | 0,50 | 0,82 | | | 190 | Высокая |
| 4,30 | 0,46 | 0,56 | 0,91 | | | 245 | Средняя |
| 5,30 | 0,56 | 0,67 | 1,11 | | | 240 | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | | | | | | |
| 5,30 | 1,40 | 1,65 | 2,46 | 6,3–7,0 | 580 | 850 | Низкая |
| 6,80 | 2,24 | 2,72 | 4,95 | 6,9–7,0 | 175 | 610 | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | | | | | | |
| 1,95 | 0,38 | 0,61 | 1,65 | 5,3–5,6 | 196 | 355 | Средняя |
| 2,70 | 0,46 | 0,67 | 1,80 | | | 320 | |
| 3,50 | 0,83 | 0,69 | 2,46 | | | 250 | Низкая |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | | | | | | |
| 1,95 | 0,14 | 0,16 | 0,45 | 6,5–7,2 | 260 | 440 | Низкая |
| 2,70 | 0,18 | 0,27 | 0,49 | | 240 | 375 | |
| 3,50 | 0,38 | 0,45 | 1,00 | | 180 | 400 | Средняя |
| 3,75 | 0,40 | 0,61 | 1,49 | | | 250 | |
| 4,30 | 0,91 | 1,35 | 2,23 | | | 180 | Высокая |
| 5,30 | 1,01 | 1,49 | 5,47 | | 180 | | |
| 6,80 | 3,68 | 9,03 | 13,46 | | 6,9–7,2 | 220 | Средняя |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | | | | | | |
| 1,95 | 0,09 | 0,22 | 0,61 | 6,5–7,2 | 185 | 700 | Низкая |
| 2,70 | 0,18 | 0,27 | 0,90 | | 500 | 800 | |
| 3,50 | 0,46 | 0,61 | 1,00 | | 300 | 580 | Средняя |
| 3,75 | 0,68 | 1,00 | 1,82 | | 185 | 185 | Высокая |
| 4,30 | 0,83 | 1,22 | 1,88 | | | | |

| рН раствора электролита | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | | рН* дисперсной системы | Свойства пептизированных частиц | | |
|--|---|-----------|-----------|------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------|
| | R_n | $R_{n,1}$ | $R_{n,2}$ | | d_p , нм | | Агрегативная устойчивость |
| | | | | | $t = 0,5$ мин | $t = 60,0$ мин | |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит»</i> | | | | | | | |
| 1,95 | 0,14 | 0,22 | 1,22 | 5,7–6,0 | 216 | 216 | Высокая |
| 2,70 | 0,23 | 0,37 | 1,28 | | | 300 | |
| 3,50 | 0,38 | 0,45 | 1,65 | | | 310 | Средняя |
| 3,75 | 0,50 | 0,82 | 2,01 | | 216 | 500 | |
| 4,30 | 0,61 | 0,95 | 3,22 | | | | |

Пептизация коагулятов начинается при содержании в дисперсной системе электролита в количестве R_n ; об этом свидетельствует снижение d_{cp} от максимальных значений d_{max} , характерных для коагулятов d_{cp} , образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, до минимальных значений d_{min} , характерных для пептизированных частиц d_p .

При *частичной пептизации* коагулятов образовавшиеся пептизированные частицы склонны к незначительному агрегированию при увеличении продолжительности наблюдения t от 0,5 до 60,0 мин. В результате этого из таких пептизированных частиц вновь формируются агломераты и $d_p > d_0$. Процесс дезагрегирования коагулятов начинается при содержании электролита в системе в количестве R_n и завершается при увеличении содержания электролита в системе до $R_{n,1}$.

Полная пептизация коагулятов с образованием агрегативно устойчивых пептизированных частиц протекает при строго определенном содержании в дисперсной системе электролита и форм ГСА (табл. 2.4) и рН* дисперсной системы (табл. 2.5).

Таблица 2.4

Условия обеспечения пептизации коагулятов

| Вид ГМК | рН раствора электролита | $R_{эл}$, моль/л | рН* дисперсной системы |
|---------|-------------------------|--|------------------------|
| ГМ | 3,50 | $*(2,63 \cdot 10^{-4}) - (3,92 \cdot 10^{-4})$ | 5,9–5,6 |
| | 3,75 | $(2,92 \cdot 10^{-4}) - (4,80 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 4,30 | $*(3,27 \cdot 10^{-4}) - (5,33 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 5,30 | $*(3,91 \cdot 10^{-4}) - (6,50 \cdot 10^{-4})$ | |

| Вид ГМК | рН раствора электролита | $R_{эл}$, моль/л | рН* дисперсной системы |
|--------------|-------------------------|--|------------------------|
| ТМВС-2 | 5,30 | $*(9,63 \cdot 10^{-4}) - (1,44 \cdot 10^{-3})$ | 6,3–7,0 |
| | 6,80 | $*(1,59 \cdot 10^{-3}) - (2,90 \cdot 10^{-3})$ | |
| ЖМ | 1,95 | $*(3,56 \cdot 10^{-4}) - (9,63 \cdot 10^{-4})$ | 5,3–5,6 |
| | 2,70 | $*(3,91 \cdot 10^{-4}) - (1,05 \cdot 10^{-3})$ | |
| | 3,50 | $*(4,03 \cdot 10^{-4}) - (1,44 \cdot 10^{-3})$ | |
| ТМВС-2Н | 1,95 | $*(9,35 \cdot 10^{-5}) - (2,63 \cdot 10^{-4})$ | 6,5–7,2 |
| | 2,70 | $*(1,58 \cdot 10^{-4}) - (2,86 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,50 | $*(2,63 \cdot 10^{-4}) - (5,84 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,75 | $*(3,56 \cdot 10^{-4}) - (8,70 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 4,30 | $(7,88 \cdot 10^{-4}) - (1,30 \cdot 10^{-3})$ | |
| | 5,30 | $(8,70 \cdot 10^{-4}) - (3,19 \cdot 10^{-3})$ | |
| | 6,80 | $*(5,27 \cdot 10^{-3}) - (7,85 \cdot 10^{-3})$ | |
| ТМАС-3Н | 1,95 | $*(1,28 \cdot 10^{-4}) - (3,56 \cdot 10^{-4})$ | 6,5–7,2 |
| | 2,70 | $*(1,57 \cdot 10^{-4}) - (5,25 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,50 | $*(3,56 \cdot 10^{-4}) - (5,83 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,75 | $(5,83 \cdot 10^{-4}) - (1,06 \cdot 10^{-3})$ | |
| | 4,30 | $(7,12 \cdot 10^{-4}) - (1,09 \cdot 10^{-3})$ | |
| Sacocell-309 | 1,95 | $(1,28 \cdot 10^{-4}) - (7,12 \cdot 10^{-4})$ | 5,7–6,0 |
| | 2,70 | $(2,15 \cdot 10^{-4}) - (7,47 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,50 | $*(2,63 \cdot 10^{-4}) - (9,63 \cdot 10^{-4})$ | |
| | 3,75 | $*(4,80 \cdot 10^{-4}) - (1,17 \cdot 10^{-3})$ | |
| | 4,30 | $*(5,56 \cdot 10^{-4}) - (1,87 \cdot 10^{-3})$ | |

* Пептизация коагулятов протекает частично.

Полученные пептизированные частицы сохраняют свои размеры при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин, что свидетельствует об их высокой агрегативной устойчивости. При этом нами впервые обнаружена область устойчивости пептизированных частиц. В этой области увеличение содержания электролита от $R_{п,1}$ до $R_{п,2}$ не влияет на размер пептизированных частиц $d_{п}$. Этот вариант пептизации коагулятов является идеальным, так как выполняется условие $d_{п} \approx d_0$.

Установлено, что пептизация коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, протекает в дисперсных системах при определенных значениях рН*, находящихся в пределах 5,6–5,9 для «ТМ – электролит», 6,3–7,0 для «ТМВС-2 – электролит», 5,3–5,6 для «ЖМ – электролит», 6,5–7,2 для «ТМВС-2Н – электролит», 6,5–7,2 для «ТМАС-3Н – электролит» и 5,7–6,0 для «Sacocell-309 – электролит».

Особенности электролитной коагуляции нейтральных (ТМ, ТМВС-2, ЖМ) и высокосмоляных (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н, Sacocell-309) ГМК и условия обеспечения пептизации коагулятов

| Вид ГМК | рН* дисперсной системы | Содержание форм ГСА $C_{ГСА}$, %, в дисперсной системе | | | |
|--|------------------------|---|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | | $Al(H_2O)_6^{3+}$ | $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ |
| <i>Коагуляция (первая область быстрой коагуляции)</i> | | | | | |
| ТМ | 6,0–6,5 | – | 5 | 30 | 65 |
| ТМВС-2 | 7,1–7,4 | – | – | 5 | 95 |
| ЖМ | 5,7–7,5 | 5 | 10 | 20 | 65 |
| ТМВС-2Н | 7,3–7,5 | 3 | – | 4 | 96 |
| ТМАС-3Н | | | | | |
| Sacocell-309 | 6,1–6,5 | – | 5 | 30 | 65 |
| <i>Пептизация коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции</i> | | | | | |
| ТМ | 5,6–5,9 | 15 | 25 | 45 | 15 |
| ТМВС-2* | 6,3–7,0 | 10 | 15 | 25 | 50 |
| ЖМ* | 5,3–5,6 | 35 | 30 | 35 | – |
| ТМВС-2Н | 7,0–7,2 | 5 | 10 | 10 | 75 |
| ТМАС-3Н | | | | | |
| Sacocell-309 | 5,7–6,0 | 15 | 25 | 45 | 15 |
| <i>Коагуляция (вторая область быстрой коагуляции)</i> | | | | | |
| ТМ | 4,0–5,0 | 60 | 35 | 5 | – |
| ТМВС-2 | 4,6–5,6 | 50 | 40 | 10 | – |
| ЖМ | 4,3–4,8 | 60 | 35 | 5 | – |
| ТМВС-2Н | 5,0–6,4 | 5 | 25 | 45 | 25 |
| ТМАС-3Н | | | | | |
| Sacocell-309 | 5,0–5,3 | 10 | 40 | 40 | 10 |

* Пептизация коагулятов протекает только частично.

Для обеспечения *полной* пептизации коагулятов необходимо, чтобы в дисперсной системе присутствовало оптимальное количество электролита и форм ГСА (табл. 2.3). При этом положительно заряженные гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ оказывают на коагуляты дезагрегирующее действие, придавая пептизированным частицам положительный заряд и снижая удельную энергию их взаимодействия.

Таким образом, разработан способ обеспечения пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК. Изучены условия и особенности обеспечения пептизации коагулятов. Установлено, что процесс пептизации коагулятов может протекать полностью или частично. Образовавшиеся пептизированные частицы обладают высокой, средней или низкой агрегативной устойчивостью в зависимости от коллоидно-химических свойств ГМК и условий обеспечения пептизации коагулятов. На характер протекающего процесса пептизации существенное влияние оказывают, во-первых, структура коагулюмов и степень их агрегирования и, во-вторых, содержание форм ГСА и pH^* дисперсной системы «ГМК – электролит», содержащей пептизирующиеся коагуляты.

2.4. Свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов

На рис. 2.8 и 2.9 представлены зависимости влияния условий обеспечения пептизации коагулятов на свойства пептизированных частиц, полученных в дисперсных системах «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» и «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит». Для получения проклеивающих комплексов сначала в виде коагулятов, а затем после их пептизации в виде пептизированных частиц применяли растворы электролита с pH 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) (рис. 2.8) и pH 4,30 (содержит 85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) (рис. 2.9). Содержание электролита $R_{\text{эл}}$, мас. ч./мас. ч., дисперсионной фазы ГМК в дисперсионной системе увеличивали от $\ln R_{\text{эл}} = -4,8$ до $\ln R_{\text{эл}} = 4,8$.

Для дисперсных систем определяли ξ -потенциал, мВ, (см. рис. 2.8–2.9, а) и средний диаметр $d_{\text{ср}}$, нм, (см. рис. 2.8–2.9, з) проклеивающих комплексов, а также скорость коагуляции высокосмоляных ГМК $W \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, (рис. 2.8–2.9, б) и pH^* (рис. 2.8–2.9, в).

Ниже приведены свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов.

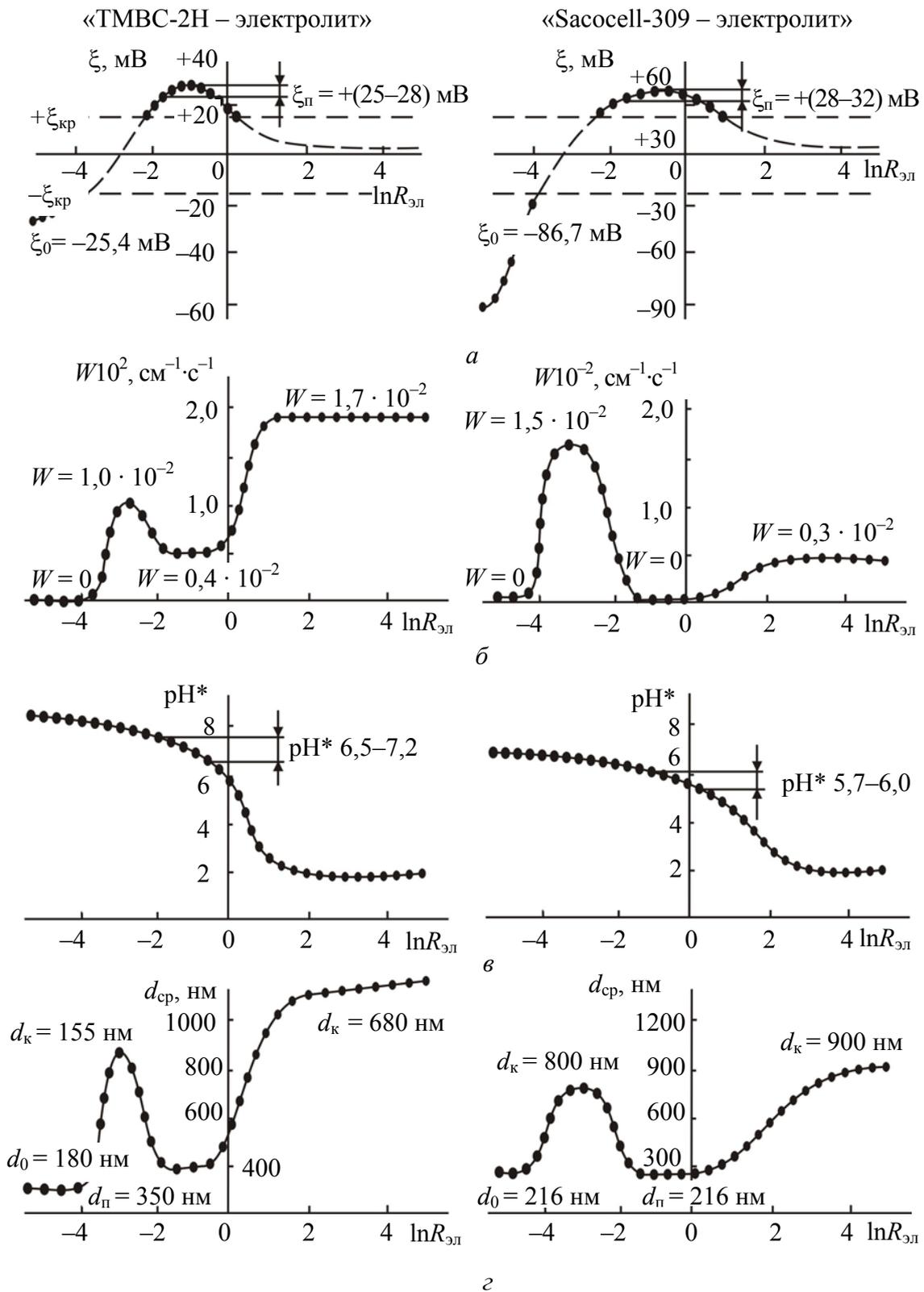


Рис. 2.8. Влияние электролита $\ln R_{\text{эл}}$ с pH 1,95 на свойства дисперсных систем:

a – ξ ; *б* – W ; *в* – pH^* ; *з* – d_{cp}

Применение раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Установлено, что в дисперсной системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» происходит только частичная пептизация коагулятов. Пептизированные частицы имеют средний диаметр $d_{\text{п}} = 350$ нм; их ξ -потенциал находится в пределах от +25 до +28 мВ. Однако в дисперсной системе «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит» протекает полная пептизация коагулятов; пептизированные частицы имеют средний диаметр 216 нм и ξ -потенциал в пределах от +28 до +32 мВ.

Применение раствора электролита с рН 4,30 (содержит 85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$). Установлено, что после полной пептизации коагулятов в системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» пептизированные частицы имеют средний диаметр $d_{\text{п}} = 180$ нм и ξ -потенциал в пределах от +30 до +35 мВ, в то время как в системе «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит» протекает только частичная пептизация коагулятов; пептизированные частицы имеют размер около 420 нм и ξ -потенциал в пределах от +26 до +28 мВ.

Установлено, что для обеспечения пептизации коагулятов необходимо присутствие оптимального количества гексаакваалюминевых ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Пептизированные частицы обладают удельной энергией взаимодействия $-U(h_0) < 10$ мДж/м² (табл. 2.6), что не противоречит данным Е. Д. Щукина и Е. А. Амелиной [192, с. 292–293], полученным для пептизированных частиц, образовавшихся из алкилсульфоната натрия, метилированного аэросила и пропилового спирта.

Условия коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК и обеспечения пептизации коагулятов представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.6

Влияние рН раствора электролита на удельную энергию взаимодействия пептизированных частиц $-U(h_0)$

| рН раствора электролита | $h_0 10^{-10}$, м | $n_a 10^{-2}$, % | $n_{\text{п}} 10^{-2}$, % | $-U(h_0)$, мДж/м ² |
|-------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 1,95 | 2,00 | 0,22 | 1,78 | 10,33 |
| 2,70 | 2,80 | 0,17 | 1,83 | 12,90 |
| 3,50 | 2,95 | 0,15 | 1,85 | 13,98 |
| 3,75 | 3,21 | 0,12 | 1,88 | 14,56 |
| 4,30 | 3,32 | 0,10 | 1,90 | 16,37 |
| 5,30 | 3,44 | 0,06 | 1,94 | 17,92 |
| 6,80 | 4,05 | 0,88 | 1,12 | 20,98 |

Таблица 2.7

**Влияние электролита на рН* дисперсной системы
и характер протекающих процессов**

| Содержание электролита в дисперсной системе, моль/л | рН* дисперсной системы | Содержание форм ГСА в дисперсной системе, % | | | Процессы, протекающие в дисперсной системе |
|---|------------------------|---|-----------------------|---|--|
| | | $Al(H_2O)_6^{3+}$ | $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ / $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | | | | |
| $(0,97 \cdot 10^{-4}) - (2,31 \cdot 10^{-4})$ | 6,0–6,5 | – | 5 | 30 | 65 Коагуляция (первая область) |
| $(2,32 \cdot 10^{-4}) - (2,91 \cdot 10^{-4})$ | 5,6–5,9 | 15 | 25 | 45 | 15 Область пептизации коагулятов |
| $(2,92 \cdot 10^{-4}) - (4,80 \cdot 10^{-4})$ | 5,1–5,5 | 45 | 30 | 25 | – Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(4,81 \cdot 10^{-4}) - (7,52 \cdot 10^{-3})$ | 4,0–5,0 | 60 | 35 | 5 | – Коагуляция (вторая область) |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | | | | |
| $(4,32 \cdot 10^{-4}) - (8,11 \cdot 10^{-4})$ | 7,1–7,4 | – | – | 5 | 95 Коагуляция (первая область) |
| $(8,12 \cdot 10^{-4}) - (9,62 \cdot 10^{-4})$ | 6,3–7,0 | 10 | 15 | 25 | 50 Область пептизации коагулятов |
| $(9,63 \cdot 10^{-4}) - (1,44 \cdot 10^{-3})$ | 5,7–6,2 | 35 | 25 | 35 | 5 Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(1,45 \cdot 10^{-3}) - (7,13 \cdot 10^{-3})$ | 4,6–5,6 | 50 | 40 | 10 | – Коагуляция (вторая область) |

| Содержание электролита в дисперсной системе, моль/л | рН* дисперсной системы | Содержание форм ГСА в дисперсной системе, % | | | Процессы, протекающие в дисперсной системе | |
|---|------------------------|---|-----------------------|--------------------|--|---|
| | | $Al(H_2O)_6^{3+}$ | $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | $Al(H_2O)_4(OH)^+$ | | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | | | | | |
| $(0,88 \cdot 10^{-4}) - (3,23 \cdot 10^{-3})$ | 5,7–7,5 | 5 | 10 | 20 | 65 | Коагуляция (первая область) |
| $(3,24 \cdot 10^{-4}) - (1,43 \cdot 10^{-3})$ | 5,3–5,6 | 10 | 40 | 40 | 10 | Область пептизации коагулятов |
| $(1,44 \cdot 10^{-3}) - (1,72 \cdot 10^{-3})$ | 4,9–5,2 | 35 | 30 | 35 | – | Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(1,71 \cdot 10^{-3}) - (4,84 \cdot 10^{-3})$ | 4,3–4,8 | 60 | 35 | 5 | – | Коагуляция (вторая область) |
| <i>Система «высокомолекулярная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | | | | | |
| $(0,45 \cdot 10^{-4}) - (1,12 \cdot 10^{-4})$ | 7,3–7,5 | – | – | 4 | 96 | Коагуляция (первая область) |
| $(1,13 \cdot 10^{-4}) - (1,91 \cdot 10^{-4})$ | 7,0–7,2 | 5 | 10 | 10 | 75 | Область пептизации коагулятов |
| $(1,92 \cdot 10^{-4}) - (2,30 \cdot 10^{-4})$ | 6,5–6,9 | 10 | 20 | 25 | 45 | Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(2,31 \cdot 10^{-4}) - (3,52 \cdot 10^{-3})$ | 5,0–6,4 | 40 | 35 | 25 | – | Коагуляция (вторая область) |
| $(0,35 \cdot 10^{-4}) - (1,02 \cdot 10^{-4})$ | 7,3–7,5 | – | – | 4 | 96 | Коагуляция (первая область) |

Окончание табл. 2.7

| Содержание электролита в дисперсной системе, моль/л | рН* дисперсной системы | Содержание форм ГСА в дисперсной системе, % | | | | Процессы, протекающие в дисперсной системе |
|--|------------------------|---|-----------------------|--------------------|----------------------|---|
| | | $Al(H_2O)_6^{3+}$ | $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | $Al(H_2O)_4(OH)^+$ | $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | | | | | |
| $(1,03 \cdot 10^{-4})-(1,80 \cdot 10^{-4})$ | 7,0–7,2 | 5 | 10 | 10 | 75 | Область пептизации коагулятов |
| $(1,81 \cdot 10^{-4})-(2,28 \cdot 10^{-4})$ | 6,5–6,9 | 10 | 20 | 25 | 45 | Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(2,29 \cdot 10^{-4})-(3,48 \cdot 10^{-3})$ | 5,0–6,4 | 40 | 35 | 25 | – | Коагуляция (вторая область) |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sasocell-309 – электролит»</i> | | | | | | |
| $(0,25 \cdot 10^{-4})-(0,82 \cdot 10^{-4})$ | 6,1–6,5 | – | 5 | 30 | 65 | Коагуляция (первая область) |
| $(0,83 \cdot 10^{-4})-(2,05 \cdot 10^{-4})$ | 5,7–6,0 | 15 | 25 | 45 | 15 | Область пептизации коагулятов |
| $(2,06 \cdot 10^{-4})-(3,28 \cdot 10^{-4})$ | 5,3–5,6 | 10 | 40 | 40 | 10 | Область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц |
| $(3,29 \cdot 10^{-4})-(5,48 \cdot 10^{-3})$ | 5,0–5,3 | 35 | 45 | 20 | – | Коагуляция (вторая область) |

О протекании процесса пептизации коагулятов свидетельствуют следующие факты:

– скорость коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК уменьшается от максимальных значений до $W = 0$ [22, 48, 165, 185];

– средний диаметр $d_{п}$ пептизированных частиц является минимальным и при строго определенном содержании в дисперсной системе электролита $R_{эл}$ и форм ГСА выполняется условие $d_{п} \approx d_0$ [23, 184, 186];

– удельная энергия взаимодействия пептизированных частиц составляет $-U(h_0) < 10,00$ мДж/м² [11, 163, 188].

Пептизированные частицы являются мелкодисперсными и положительно заряженными (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Свойства пептизированных частиц в зависимости от вида нейтральных и высокосмоляных ГМК

| Вид ГМК | | Свойства пептизированных частиц | |
|----------------|--------------|---------------------------------|---------------|
| | | $d_{п}$, нм | ξ , мВ |
| Нейтральная | ТМ | 190 | От +27 до +30 |
| | ТМВС-2 | 175 | От +22 до +25 |
| | ЖМ | 196 | От +22 до +25 |
| Высокосмоляная | ТМВС-2Н | 180 | От +30 до +35 |
| | ТМАС-3Н | 185 | От +32 до +37 |
| | Sacocell-309 | 216 | От +28 до +32 |

Установлено [2, 194], что пептизированные частицы имеют ξ -потенциал в диапазоне от +22 до +30 мВ при проклейке бумаги и картона нейтральными ГМК в кислой среде и от +28 до +37 мВ при проклейке высокосмоляными ГМК в нейтральной среде.

Таким образом, установленные закономерности обеспечения пептизации коагулятов в зависимости от форм ГСА позволяют управлять размером, ξ -потенциалом и энергией взаимодействия пептизированных частиц [22, 48, 165, 185]. Определены технологические параметры обеспечения полной пептизации коагулятов [23, 184, 186], когда размеры пептизированных частиц $d_{п}$ максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы d_0 , содержащихся в исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК. Коллоидно-химические свойства ГМК и условия обеспечения пептизации коагулятов оказывают существенное влияние на ξ -потенциал пептизированных частиц. При этом они являются положительно заряженными, что будет способствовать их электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными целлюлозными волокнами.

2.5. Теоретические основы и технология обеспечения пептизации коагулятов

Центральной проблемой при канифольной проклейке бумаги и картона является обеспечение пептизации коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции ГМК, с целью перевода процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что структура электронейтральных коагулятов и их способность к пептизации, а также проклеивающие и адгезионные свойства полученных из них новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц зависят от коллоидно-химических свойств ГМК и содержания в дисперсной системе электролита с требуемым качественным и количественным распределением в нем форм ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$). Особое значение в процессе пептизации коагулятов играют гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и слабоосновные катионные полиэлектролиты (например, ППЭС).

Современные теоретические представления о процессе канифольной проклейки бумаги и картона базируются на теории электролитной коагуляции дисперсных систем (теория ДЛФО). Согласно этой теории при коагуляции лиофобных свободнодисперсных систем, к числу которых относятся нейтральные и высокосмоляные ГМК, происходит агрегирование коагулюмов. Следствием этого является образование разновеликих и крупнодисперсных коагулятов, обладающих низкими адгезионными свойствами и не способных равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Поэтому процесс канифольной проклейки бумаги и картона традиционно протекает в режиме *гомокоагуляции*.

К перспективным способам обеспечения *пептизации коагулятов* относится управление термодинамическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Пептизированные частицы являются мелкодисперсными и имеют положительный электрокинетический потенциал. Поэтому они равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности целлюлозных волокон, что свидетельствует о протекании процесса проклейки бумаги и картона в режиме *гетероадагуляции пептизированных частиц*.

Процессы, протекающие в дисперсных системах, и роль процесса пептизации коагулятов. ГМК относятся к лиофобным свободнодисперсным системам [2]. Частицы дисперсной фазы ГМК обладают избыточной поверхностной энергией и сравнительно большими значениями межфазного натяжения σ . Это, как отмечает Е. Д. Щукин [192, с. 239], влияет на характер протекающего процесса коагуляции.

Тепловое движение частиц дисперсной фазы может обеспечить кинетическую устойчивость свободнодисперсных систем. Это происходит в том случае, когда тепловое движение частиц делает термодинамически невыгодным укрупнение частиц, что приводит к протеканию обратного процесса – пептизации. Поэтому пептизация коагулятов протекает при очень низких значениях межфазного натяжения σ на границе частица – дисперсионная среда, когда выполняется условие

$$\sigma \leq \beta^* kT / \alpha d^2, \quad (2.4)$$

$$\beta^* = \ln(n_a / n_n),$$

где k – удельная электропроводность дисперсионной среды; T – абсолютная температура; α – коэффициент формы (для сферических частиц $\alpha = \pi$); d – диаметр частицы; n_a и n_n – концентрация частиц в агрегированном и пептизированном состояниях соответственно.

Основные процессы, протекающие в дисперсных системах, представлены на рис. 2.10 [161, с. 272]. При добавлении к ГМК расчетных количеств электролита потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции, первый этап которой состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной их фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки дисперсионной среды. Образовавшиеся *коагуляционные структуры* отличаются подвижностью частиц относительно друг друга под действием сравнительно небольших нагрузок. Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек дисперсионной среды и непосредственному контакту частиц. В итоге происходит слипание частиц первого порядка N_1 и образуются коагуляты.

В концентрированных системах образуются объемные конденсационные структуры твердых тел, которые снова можно превратить в свободнодисперсную систему с помощью пептизации коагулятов.

Поэтому процесс коагуляции включает в себя несколько процессов, идущих с уменьшением удельной поверхности дисперсной фазы. В термодинамически неустойчивых дисперсных системах агрегативная устойчивость носит кинетический характер, и судить о ней можно по скорости процессов, вызываемых избытком поверхностной энергии.

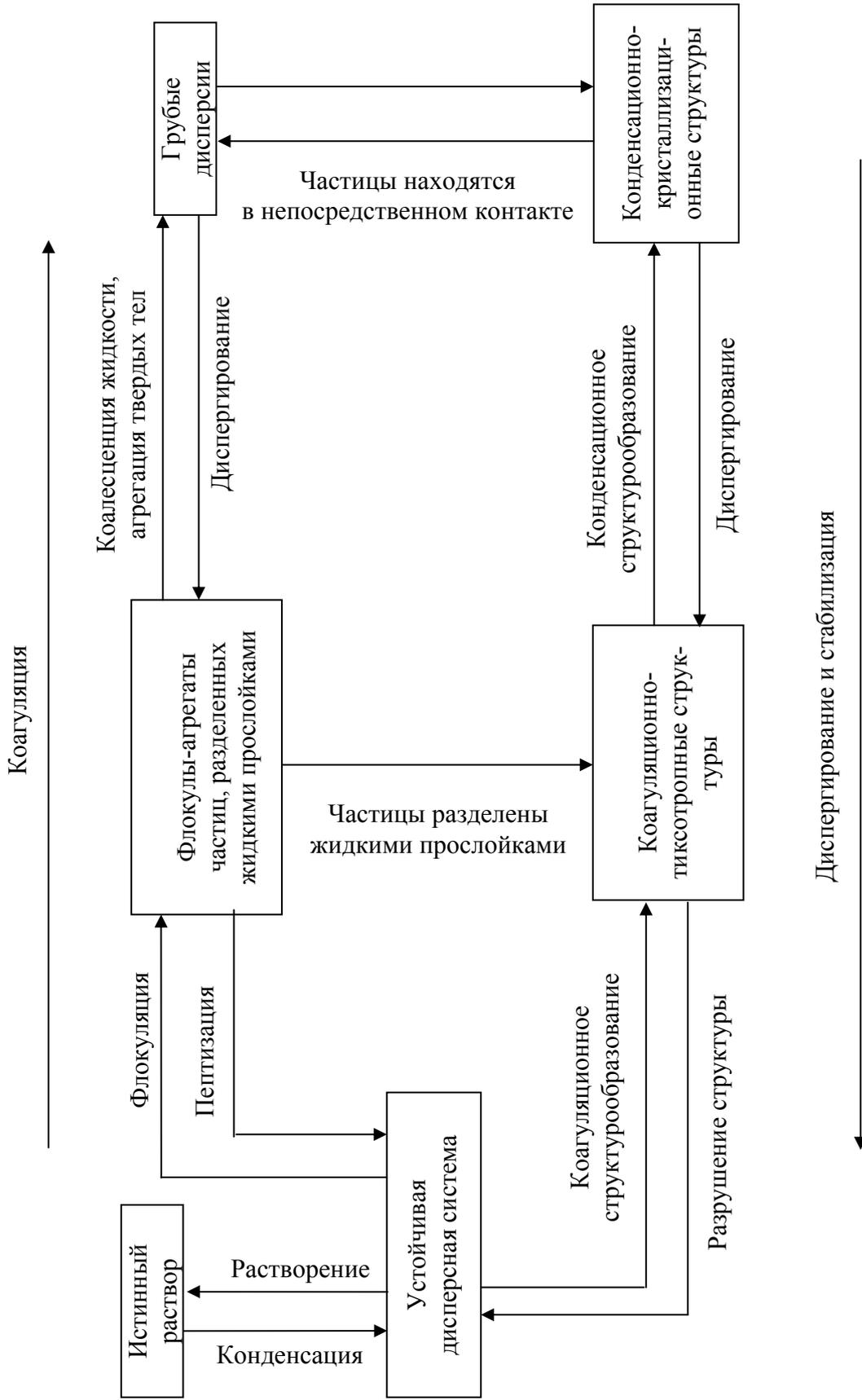


Рис. 2.10. Процессы, протекающие в дисперсных системах

Известно [161, с. 273], что агрегативная устойчивость лиофобных систем по отношению к коагуляции определяется скоростью коагуляции, которая кроме интенсивности броуновского движения (числа столкновений частиц) зависит от свойств поверхностных слоев, окружающих частицы. Поэтому в зависимости от природы этих слоев и механизма их отталкивающего действия проявляются термодинамические или кинетические факторы устойчивости.

Говоря об агрегативной устойчивости дисперсной системы, следует обратить внимание на расклинивающее давление, введенное Б. В. Дерягиным в 1935 г. [195]. Оно возникает при сильном уменьшении толщины пленки в результате взаимодействия сближающихся поверхностных слоев. Пленкой является часть системы, находящаяся между двумя межфазными поверхностями. Поверхностные слои, ограничивающие пленку, при увеличении ее толщины h , начинают перекрываться.

Поэтому h влияет на избыточную энергию Гиббса dG , которую определяют по уравнению [161, с. 273]

$$dG = -SdT + \sigma_{1,2}dS + \sum \mu_i dn_i + (\partial G/\partial h)dh, \quad (2.5)$$

где G , S , n_i – суммарные для обеих поверхностей избыточные величины.

Последний член $(\partial G/\partial h)dh$ уравнения (2.5) отражает вклад расклинивающего давления в общую энергию системы. Его можно рассматривать как давление, которое надо приложить к пленке, чтобы сохранить ее равновесную толщину.

Для определения расклинивающего давления в пленке $\Pi(h)$ толщиной h используют уравнение [161, с. 274]

$$\Pi(h) = p - p_0 = -1/S(\partial G/\partial h)_{T, n_i, S}, \quad (2.6)$$

где p – давление в пленке; p_0 – гидростатическое давление в окружающей пленку фазе, частью которой является данная пленка.

Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим как силы отталкивания, так и силы притяжения, действующие в пленке. Поэтому расклинивающее давление может быть *положительным* (отталкивание поверхностных слоев – при пептизации коагулятов) и *отрицательным* (притяжение поверхностных слоев – при образовании коагуляционных структур). Положительному расклинивающему давлению соответствует уменьшение энергии Гиббса с ростом толщины пленки, поэтому перед отрицательной производной в уравнении (2.6) стоит знак минус.

Отрицательная составляющая расклинивающего давления (сжатие пленки) обусловлена силами притяжения между атомами и молекулами как внутри каждой фазы, так и между разными фазами. При коагуляции ГМК могут проявляться как *близкодействующие*, так и *дальнодействующие силы*.

К *близкодействующим силам* относятся в основном ковалентные силы притяжения. Радиус их действия не превышает нескольких десятых долей нанометра. Энергия связи этих сил может достигать 4 400 кДж/моль, а может быть небольшой, например, около 1–4 кДж/моль.

К *дальнодействующим силам* относятся силы Ван-дер-Ваальса и электростатические силы между ионами. Наиболее распространенными силами притяжения при сжатии пленок являются силы Ван-дер-Ваальса. Радиус их действия находится в пределах 1–100 нм.

Положительная составляющая расклинивающего давления (отталкивание), проявляющаяся при пептизации коагулятов, обусловлена увеличением потенциальной энергии молекул и ионов в тонких пленках. При достаточно большой толщине пленки, равной толщине прослойки h , как отмечает Ю. Г. Фролов [160, с. 275], энергия взаимодействия молекул и ионов полностью скомпенсирована благодаря взаимодействию с соседними молекулами и ионами и поэтому равна их энергии в объеме дисперсионной среды, т. е. существует равновесие между прослойкой дисперсионной среды и всем ее объемом.

Если толщина пленки равна двум радиусам действия межмолекулярных и межионных сил или меньше них ($h \leq 2r$), то утоньшение пленки приводит к исчезновению в ней молекул и ионов с минимальной энергией. Все молекулы и ионы в пленке будут взаимодействовать с меньшим числом молекул и ионов, чем в объеме дисперсионной среды, и поэтому их потенциальная энергия будет больше. В пленке остаются только те молекулы и ионы, энергия которых приближается к энергии молекул и ионов на межфазных границах. Стремясь уменьшить эту избыточную поверхностную энергию, они втягивают из объема среды молекулы с меньшей энергией, что приводит к возникновению положительной составляющей расклинивающего давления. К этому следует добавить, что на межфазных границах обычно существуют сольватные и электрические слои, в которых энергия молекул и ионов значительно понижена. Нарушение этих слоев при сближении частиц резко увеличивает энергию молекул в зазоре, что приводит к пептизации коагулятов.

Таким образом, при создании определенных условий (изменение межфазного натяжения, поверхностной энергии, расклинивающего

давления и др.) может протекать пептизация коагулятов с образованием мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. К перспективным способам обеспечения пептизации коагулятов относится целенаправленное изменение содержания пептизирующих катионов, влияющих на термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем.

Влияние термодинамических и кинетических факторов устойчивости дисперсных систем на пептизацию коагулятов. Термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем оказывают существенное влияние на характер протекающих процессов электролитной коагуляции ГМК и пептизации образовавшихся коагулятов. Известно [161, с. 275], что устойчивость систем зависит от следующих факторов:

1) *электростатический* – заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц в соответствии с уравнением Липмана; появление электрического потенциала на межфазной поверхности объясняется поверхностной электролитической диссоциацией или адсорбцией электролитов;

2) *адсорбционно-сольватный* – состоит в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса;

3) *энтропийный* – относится к термодинамическим; он является дополнением к первым двум факторам и действует в ультрамикрорегетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение; сущность его состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы (как и распределение растворенного вещества в истинных растворах);

4) *структурно-механический* – является кинетическим; он проявляется в том, что на поверхности частиц имеются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует определенной энергии и времени; с этих позиций сюда можно отнести и первые два фактора, способствующие образованию упругих поверхностных сил;

5) *гидродинамический* – снижает скорость коагуляции благодаря изменению плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;

6) *смешанные* – наиболее характерны для реальных дисперсных систем.

Обычно агрегативная устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совокупности действия термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Необходимо иметь в виду, что каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Например, действие электростатического фактора значительно снижается при введении в систему электролитов, которые сжимают двойной электрический слой. Сольватация при адсорбционно-сольватном факторе может быть исключена лиофобизацией частиц дисперсной фазы с помощью адсорбции соответствующих веществ. Действие структурно-механического фактора можно снять с помощью веществ, растворяющих упругие структурированные слои на поверхности частиц.

Ю. Г. Фролов [160, с. 342] и Д. А. Фридрихсберг [161, с. 252] отмечают, что наибольшим разнообразием факторов устойчивости и методов коагуляции отличаются дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является вода. К таким системам относятся нейтральные и высокосмоляные ГМК [2]. Для них характерны рассмотренные как термодинамические, так и кинетические факторы устойчивости, поскольку наблюдается диссоциация электролитов, вызывающая образование двойных электрических слоев, и сольватация, при которой возможно резкое снижение межфазного натяжения.

Лиофобные системы, к числу которых относятся нейтральные (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляные (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sascocell-309) ГМК, значительно различаются по коллоидно-химическим свойствам в зависимости от степени их лиофилизации [2]. Особенно ярко это различие проявляется в их обратимости – способности коагулированных систем к пептизации.

Д. А. Фридрихсберг показал [161, с. 253], что пептизация тем более вероятна, чем более лиофилизирован исходный золь и чем меньше времени прошло с момента коагуляции, так как с течением времени при ближнем взаимодействии постепенно происходит укрупнение частиц с уменьшением дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае коагуляция принимает необратимый характер и пептизация исключается. Поэтому пептизацию проводят в зависимости от причин, вызвавших коагуляцию.

Различают концентрационную и адсорбционную коагуляции.

В случае *концентрационной коагуляции*, наступающей при $C > C_k$, необходимо на фильтре отмыть коагулянт водой от электролита с помощью декантации или диализа. Действительно, при длительном промывании коагулянтов часто наблюдается помутнение фильтрата, связанное с переходом части коагулянта в виде золя в раствор. Отмывание приводит к уменьшению обратной толщины ионной атмосферы (параметр Дебая α), увеличению энергии отталкивания U_{rep} и, как следствие, к пептизации (деагрегации) коагулянта.

В случае *адсорбционной коагуляции*, связанной с уменьшением потенциала относительно глубины объемной фазы (ψ_1 -потенциал) иногда до изоэлектрической точки, следует повысить поверхностный заряд и потенциал частицы путем добавления электролита, содержащего потенциалобразующие ионы. Пептизация коагулянтов происходит при содержании в дисперсной системе электролита в небольших количествах, когда $C \gg C_k$, но достаточных для увеличения ψ_1 .

Несмотря на кажущееся различие общих путей (отмывка от электролита или добавление электролита) сущность механизма пептизации коагулянтов заключается в увеличении энергии отталкивания U_{rep} путем уменьшения α или увеличения ψ_1 .

Как всякий обратимый процесс, коагуляция в определенных условиях может идти не до конца, но с установлением динамического равновесия «золь – агрегаты», отвечающего условно взаимной компенсации тенденций порядка ($\Delta U < 0$) и беспорядка (броуновское движение). Такое равновесие существует как химическое гетерогенное равновесие «твердая фаза – раствор» и сдвигается тем сильнее влево, чем меньше глубина потенциальной ямы образования агрегата.

С точки зрения термодинамико-статических позиций коллоидные частицы можно рассматривать как псевдомолекулы, а скоагулированные агрегаты, в которых частицы сохраняют свою индивидуальность, – как конденсированную фазу. Аналогия становится еще более убедительной, если учесть, что многие коагулянты, и в том числе формы ГСА, представляют собой, как показал Д. А. Фридрихсберг [161, с. 253], регулярные периодические структуры, обладающие дальним порядком. Поэтому равновесие обусловлено равенством химических потенциалов [161, с. 254], которое учитывает частичные концентрации в золе v_z и агрегате v_a , координационное число γ_a и энергию связи пары частиц U_a и определяется по уравнению

$$RT \ln v_z = RT \ln v_a + \gamma_a / 2 U_a, \quad (2.7)$$

где R – радиус частицы.

Определяя U_a , вычисляют скорость коагуляции, а также, пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, оценивают границы области, в которой частицы золя находятся в равновесии с агрегатами даже в отсутствие сил отталкивания – процесс пептизации идет за счет энтропии смешения. Такие системы оказываются агрегативно-равновесными даже в присутствии большого избытка электролита. В этом случае глубина его в реальных условиях (с учетом того, что $2h \neq 0$) может быть небольшой. Согласно расчетам Г. А. Мартынова и В. М. Муллера [193], область «нечувствительности» гидрофобных коллоидов достаточно широка, увеличивается с уменьшением константы Гамакера A , концентрации частиц v , их радиуса R , а также с увеличением толщины прослойки h .

Таким образом, на пептизацию коагулятов влияет совокупность термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Факторы процесса пептизации коагулятов с позиций современной теории электролитной коагуляции дисперсных систем. Современная количественная теория коагулирующего действия электролитов разработана Б. В. Дерягиным [195] при участии Л. Д. Ландау (в 1935–1941 гг.) и позже развита в работах голландских физиков и химиков Фервея и Овербека.

Теория ДЛФО основана на сопоставлении межмолекулярных взаимодействий частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, электростатического взаимодействия диффузных ионных слоев и теплового броуновского движения частиц дисперсной фазы. Эта теория обобщила и развила на строгой количественной основе представления об электростатической устойчивости зольей, использованные в работах Ю. Г. Фролова [160], Д. А. Фридрихсберга [161], Г. А. Мартынова и В. М. Муллера [193]. Добавление электролита в дисперсную систему вызывает потерю ее агрегативной устойчивости; падение устойчивости выражено тем более резко, чем сильнее поджаты двойные электрические слои, т. е. чем выше концентрация электролита.

Расчеты, проведенные для дисперсной системы «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» при использовании раствора электролита с рН 4,30 при увеличении его содержания $R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, от 1,35 до 2,23, показали, что при радиусе частицы $r = 90 \cdot 10^{-9}$ м, толщине зазора $h = 3,5 \cdot 10^{-10}$ м и эффективной константе Гамакера $A^* = 10^{-21}$ Дж значение энергии притяжения двух

сферических частиц $U_{сф}$ составляет $1,92 \cdot 10^{-22}$ Дж. Эти данные дают основание предположить, что в этом случае лишь незначительная доля частиц может находиться в дальнем минимуме, поэтому протекает пептизация коагулятов.

Эффективная константа Гамакера A^* описывает энергию притяжения частиц. Д. А. Фрибрихсберг показал [161, с. 242], что при пептизации любых коагулятов $A^* = 10^{-12}$ эрг. Эту константу вычисляют квантово-статистическим путем. Она складывается из отдельных констант, характеризующих когезионное и адгезионное взаимодействие частиц [196, с. 52; 197, с. 30].

Необходимо отметить, что эти условия отвечают некоторому критическому потенциалу двойного электрического слоя, а не изоэлектрической точке, как считали раньше. Для многих золь, и в том числе для нейтральных и высокосмоляных ГМК, критический потенциал, остающийся на частицах к моменту коагуляции, находится в пределах от -25 до $+25$ мВ или от -30 до $+30$ мВ. Соотношение между энергиями отталкивания и притяжения частиц в области малых потенциалов

$$U(h) = 2\varepsilon_0\varepsilon\alpha\varphi_\delta^2\exp^{-\alpha h} - \frac{A^*}{12\pi h^2} \quad (2.8)$$

имеет вид

$$2\varepsilon_0\varepsilon\alpha_{кр}\varphi_\delta^2\exp^{-\alpha_{кр}h_{кр}} = \frac{A^*}{12\pi h_{кр}^2}. \quad (2.9)$$

Производная по h равна

$$2\varepsilon_0\varepsilon\alpha_{кр}\varphi_\delta^2\exp^{-\alpha_{кр}h_{кр}}(-\alpha_{кр}) = -\frac{A^*}{12\pi h_{кр}^3}. \quad (2.10)$$

Разделив (2.9) на (2.10), Ю. Г. Фролов [161] предлагает использовать уравнение

$$h_{кр} = \frac{1}{\alpha_{кр}}. \quad (2.11)$$

Принимая во внимание, что коагуляция происходит в результате уменьшения поверхностного потенциала (*нейтрализационная коагуляция*) и сжатия диффузной части двойного электрического слоя (*концентрационная коагуляция*), можно считать, что при введении электролита меняются только потенциал диффузного слоя φ_δ и вели-

чина, обратная толщине его $\alpha_{кр}$. После подстановки (2.10) в (2.8) Ю. Г. Фролов [160, с. 334] предлагает использовать соотношение

$$\frac{\varphi_{\delta}^2}{\alpha_{кр}} = B = \text{const} \text{ или в общем виде } \frac{\varphi_{\delta}^2}{\alpha_{кр}} \leq B. \quad (2.12)$$

Следовательно, при малых потенциалах порог быстрой коагуляции отвечает определенному соотношению между потенциалом и толщиной диффузной части двойного электрического слоя.

Значения B , характерного для данной системы, достигают, изменяя тот или другой параметр двойного слоя с помощью электролитов, отличающихся содержанием в них форм ГСА $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

В области больших потенциалов энергия взаимодействия между частицами практически не зависит от значения потенциала φ_{δ}

$$U(h) = \frac{64C_0RT}{\alpha} \gamma^2 \exp^{-\alpha h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (2.13)$$

Поэтому условие коагуляции определяется толщиной диффузной части слоя и критической концентрацией электролита (порогом быстрой коагуляции):

$$\frac{C_0}{\alpha_{кр}^3} = \text{const}. \quad (2.14)$$

Особенно заметно сказывается на коагуляции в таких дисперсных системах специфическая адсорбция ионов добавляемого электролита, имеющих заряд, одноименный с зарядом противоионов двойного электрического слоя. Характер протекающего процесса зависит от количества добавленного электролита и содержания в нем основных форм ГСА $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

После коагуляции (первая область быстрой коагуляции) начинает протекать пептизация образовавшихся коагулятов; для этого в дисперсной системе должно присутствовать оптимальное количество пептизирующих катионов, роль которых выполняют гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При этом присутствие макромолекул катионного полиэлектролита усиливает пептизирующее действие электролита.

При дальнейшем введении в дисперсную систему электролита процесс коагуляции продолжается (вторая область быстрой

коагуляции) и вновь образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты.

Специфичность адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона, поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами. В результате этого уменьшается взаимодействие частиц с дисперсионной средой и, как следствие, увеличивается поверхностное натяжение, что приводит к потере агрегативной устойчивости системы.

Таким образом, коагуляция нейтральных и высокосмоляных ГМК происходит в присутствии оптимальной концентрации электролита, обеспечивающей снижение энергетического барьера. Процесс пептизации коагулятов протекает при оптимальном содержании в дисперсионной системе пептизирующих катионов, роль которых выполняют гексаакваалюмиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и слабоосновные катионные полиэлектролиты (например, ППЭС).

Влияние электролита на пептизацию коагулятов. Одним из перспективных способов обеспечения пептизации коагулятов является целенаправленное изменение в дисперсионной системе концентрации электролита $R_{\text{эл}}$ и содержания пяти основных форм ГСА, в особенности гексаакваалюмиевых ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Для коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК традиционно применяют электролиты, содержащие одно-, двух- и трехзарядные коагулирующие ионы. К наиболее распространенным электролитам относится сульфат алюминия [2, 198–202], в котором в зависимости от pH дисперсионной среды изменяется содержание в нем форм ГСА [191–203] и заряд ионов-коагуляторов [204].

Однако немногочисленные литературные данные [198, 199, 204, 205] свидетельствуют о том, что процесс электролитной коагуляции традиционно используемых ГМК протекает по классическим закономерностям (рис. 2.11) с учетом концентрации электролита $R_{\text{эл}}$ в дисперсионной системе и включает области медленной и быстрой коагуляции при критической концентрации электролита C_m и C_b в каждой из этих областей соответственно.

Из рис. 2.11 видно, что электролит снижает потенциальный барьер, который при быстрой коагуляции (максимальной скорости) становится равным нулю. Порог коагуляции существенно зависит от момента его фиксирования, от метода наблюдения за коагуляцией (изменение рассеяния света, реологических свойств и др.) и от концентрации ГМК.

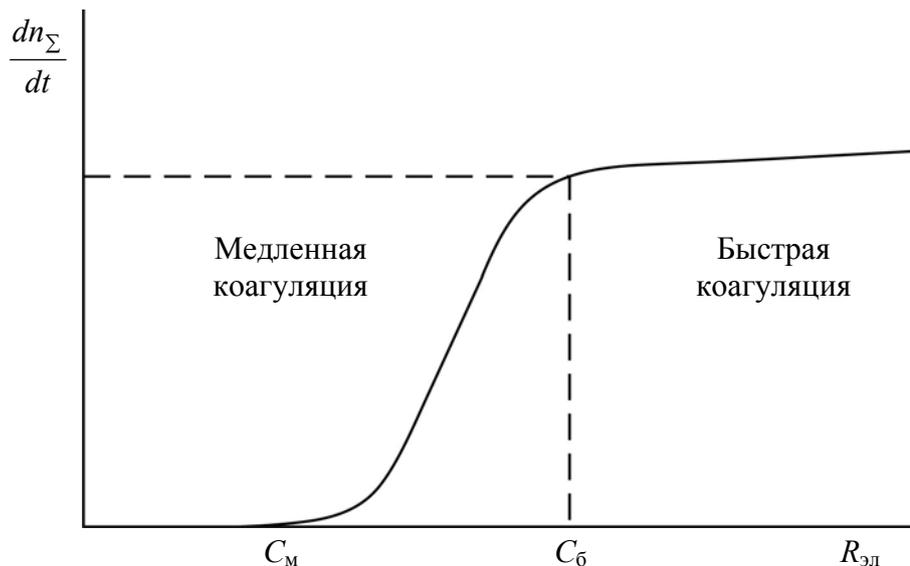


Рис. 2.11. Зависимость скорости коагуляции $\frac{dn_{\Sigma}}{dt}$ от $R_{эл}$

В соответствии с теорией ДЛФО электролит вызывает сжатие двойного электрического слоя частиц, вследствие чего они могут приблизиться друг к другу на расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Уменьшение толщины двойного слоя сопровождается обменом противоионов этого слоя на вызывающие коагуляцию ионы электролита. Сжатие двойного электрического слоя происходит как за счет уменьшения потенциала в результате специфической адсорбции ионов добавленного электролита на поверхности частиц, так и благодаря ограничению диффузии противоионов в раствор, связанному с увеличением ионной силы раствора. Поэтому коагуляция может протекать по нейтрализационному и концентрационному механизмам.

Известно [192, с. 295], что коагулирующее действие электролитов определяется величиной заряда тех ионов, знак которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц, т. е. совпадает со знаком противоиона. Поэтому снижение рН раствора электролита от 9,10 до 1,95 усиливает коагулирующее действие электролита, так как увеличивается содержание в системе высокозарядных ионов-коагуляторов.

Нами впервые определены области критических значений ξ -потенциала коагулятов, которые находятся в пределах от -20 до $+20$ мВ для нейтральных гидродисперсий ТМ, ТМВС-2 и ЖМ, от -15 до $+15$ мВ для высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н и ТМАС-3Н и от -25 до $+25$ мВ для высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309.

При дальнейшем увеличении концентрации электролита выше критических значений C_m в области медленной коагуляции скорость коагуляции сначала нарастает (область медленной коагуляции), а затем перестает зависеть от концентрации электролита (область быстрой коагуляции). В соответствии с теорией М. Смолуховского, такая зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита должна быть связана с повышением доли эффективных столкновений частиц по мере их дестабилизации. До начала процесса коагуляции, когда $t = 0$, концентрация агрегатов в дисперсной системе равна n_0 , а по истечении времени t она составляет n_Σ .

Вдали от области быстрой коагуляции (при небольших концентрациях электролита) наблюдаются отклонения от предсказываемой теорией М. Смолуховского кинетики процесса коагуляции, который на поздней стадии замедляется; это, по представлениям Г. А. Мартынова и В. М. Муллера [193], может объясняться установлением равновесия между процессами коагуляции и пептизации.

Для электролитов, перезаряжающих частицы дисперсной фазы ГМК, коагуляция наблюдается только при его концентрациях, которым отвечают достаточно низкие значения ξ -потенциала. По мере увеличения концентрации электролита $R_{эл}$ уменьшается ξ -потенциал, и когда его значение становится ниже критического $\xi_{кр}$, начинается коагуляция ГМК. Этому отвечает *первый порог коагуляции* – точка C_1 (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Зависимость ξ -потенциала и скорости коагуляции $\left(\frac{\partial n_\Sigma}{\partial t}\right)$ от концентрации электролита $R_{эл}$

Дальнейшее увеличение концентрации электролита ведет к падению ξ -потенциала до нуля, а затем к перезарядке поверхности, вызванной изменением знака φ_0 - или φ_d -потенциала. Абсолютное значение ξ -потенциала снова начинает возрастать, и когда оно превышает критическую величину, начинается пептизация коагулятов. Поэтому существует область, когда при увеличении содержания электролита от C_2 до C_3 (рис. 2.12), в системе присутствуют агрегативно устойчивые пептизированные частицы.

При быстром введении в нейтральные и высокосмоляные ГМК электролита в количестве, достаточном для перезарядки поверхности частиц дисперсной фазы, коагуляция вообще не происходит. Это вызывает появление *второй зоны устойчивости*. Дальнейшее увеличение содержания электролита в дисперсной системе приводит к сжатию диффузных частей двойных электрических слоев, что снова уменьшает значение электрокинетического потенциала и, вместе с тем, приводит к снижению устойчивости золя; появляется *второй порог коагуляции* (точка C_3 на рис. 2.12) и вторая зона коагуляции с четко выраженной областью быстрой коагуляции. Вторым порогом коагуляции существенно превышает значение, предсказываемое правилом Шульце – Гарди.

В своей работе [192, с. 300] Е. Д. Щукин с соавторами показали, что в зависимости от величины эффективной константы Гамакера A^* (т. е., в конечном счете, от значения межфазной поверхностной энергии σ) и размера частиц дисперсной фазы ГМК могут реализоваться следующие варианты:

– *вариант 1*. При высоких значениях σ и A^* , а также при не очень больших размерах частиц и высоких потенциалах их поверхности коагуляция связана с преодолением потенциального барьера; ближняя яма существует, и ее глубина достаточно велика, так что при всех концентрациях электролита *пептизация коагулятов невозможна*. При большом размере частиц возможна обратимая коагуляция во вторичном минимуме – в дальней потенциальной яме;

– *вариант 2*. При более низких σ и A^* и высоком потенциальном барьере увеличение концентрации электролита ведет сначала к появлению потенциальной ямы (с отрицательным значением энергии взаимодействия частиц в ней), а уже потом происходит достаточно сильное снижение потенциального барьера. Коагуляция таких систем наиболее полно описывается классической теорией ДЛФО, вместе с тем они *способны к пептизации*;

– *вариант 3*. При еще более низких σ и A^* и малых потенциалах поверхности барьер невысок и коагуляция имеет равновесный характер,

так что каждой концентрации электролита соответствует свое соотношение между количеством скоагулированных и нескоагулированных частиц. Возможно, что с проявлением такой «равновесной» коагуляции связаны отклонения кинетики коагуляции от уравнения М. Смолуховского;

– *вариант 4*. При очень низких σ и A^* глубина потенциальной ямы может быть мала даже для незаряженных частиц и коагуляция становится термодинамически невыгодной (*псевдолиофильные системы*).

Таким образом, пептизация коагулятов протекает при строго определенном содержании в дисперсной системе форм ГСА. Пептизированные частицы должны обладать минимальной энергией взаимодействия $-U(h_0)$.

Разработка способа снижения энергии взаимодействия пептизированных частиц. Для количественной оценки энергии взаимодействия частиц $-U(h_0)$ нами применена эффективная константа Гамакера A^* [161, 162, 195]. Она учитывает когезионное и адгезионное взаимодействие фаз 1–1, 2–2 и 1–2 и вычисляется квантово-статистическим методом [196, с. 52; 197, с. 30]. Величина A^* влияет на расклинивающее давление Π и его молекулярную составляющую Π_{mol} , энергию притяжения частиц $U_{сф}$ и силу их взаимодействия F , а также на установление равновесной концентрации n_p пептизированных частиц. Для двух сферических частиц одинакового радиуса r при расстоянии между их центрами R между их поверхностями $h = R - 2r$ энергия притяжения частиц $U_{сф}$ определяется по выражению [192, с. 250]

$$U_{сф} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + 2\frac{r^2}{R^2} + \ln \left(1 - 4\frac{r^2}{R^2} \right) \right]. \quad (2.15)$$

При большом расстоянии между центрами частиц $R \gg r$ уравнение (2.15) может быть преобразовано разложением слагаемых в ряды

$$\ln \left(1 - 4\frac{r^2}{R^2} \right) \approx -4\frac{r^2}{R^2} - 8\frac{r^4}{R^4} - 64\frac{r^6}{3R^6}, \quad (2.16)$$

$$\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} \approx 2\frac{r^2}{R^2} + 8\frac{r^4}{R^4} + 32\frac{r^6}{R^6}. \quad (2.17)$$

При $R \gg r$ энергию притяжения частиц $U_{сф}$ рассчитывают по уравнению

$$U_{\text{сф}} \approx -\frac{16}{9}A \frac{r^6}{R^6} = -\left(\frac{4}{3}\pi r^3 n_1\right)^2 \frac{a_1}{R^6}, \quad (2.18)$$

где n_1 – число молекул в единице объема частицы.

В другом крайнем случае, когда размер частиц значительно больше толщины зазора между ними ($r \gg h = R - 2r$)

$$\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} = \frac{2r^2}{(R - 2r)(R + 2r)} \approx \frac{2r^2}{h(h + 4r)} \approx \frac{r}{2h}, \quad (2.19)$$

значение $U_{\text{сф}}$ определяют по уравнению

$$U_{\text{сф}} \approx -\frac{Ar}{12h}. \quad (2.20)$$

При взаимодействии двух сферических частиц, разделенных прослойкой дисперсионной среды, их энергия притяжения описывается уравнением

$$U_{\text{сф}} \approx -\frac{A^*r}{12h} = \pi hr U_{\text{mol}}. \quad (2.21)$$

Отметим, что величина u_k (уравнение (2.22)) может быть использована в качестве критериального параметра, определяющего условия равновесия «пептизация \longleftrightarrow коагуляция»

$$u_k \leq \frac{\beta^* kT}{\frac{Z}{2}}. \quad (2.22)$$

Установлено, что при $\beta^* \approx (10-20)$ и $Z \approx (2-3)$ энергия взаимодействия частиц u_k составляет примерно $(10-15)kT$.

Е. Д. Щукин с соавторами в своей работе [192, с. 252] показал, что при $-U(h_0) > U_c$ система неустойчива – пептизация коагулятов невозможна. Величина U_c характеризует ту критическую глубину первичного минимума, при которой коагуляция становится термодинамически невыгодной, поэтому в системе устанавливается равновесие между процессами пептизации и коагуляции.

Для дисперсной системы с частицами радиуса $r \approx 10^{-8}$ м при $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м условию такого равновесия (значения u_k находятся в пределах от $10kT$ до $15kT$) соответствует значение U_c , не превышающее 10 мДж/м^2 .

Критические значения энергии взаимодействия частиц U_c и u_k зависят от ряда параметров и будут отклоняться в ту или иную сторону

при их изменении. Так, при повышении дисперсности системы, связанной с уменьшением r , и сохранении значения $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м энергия взаимодействия частиц в контакте u_k уменьшается, и соответственно условие устойчивости системы к коагуляции может выполняться при больших значениях U_c (и тем более σ), т. е. граница термодинамической устойчивости сдвигается в область более лиофобных систем. В этом же направлении влияет на величины U_c и u_k уменьшение концентрации частиц дисперсной фазы (увеличение параметра β^*).

Энергия молекулярного взаимодействия частиц зависит от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды, что отражается величиной эффективной константы Гамакера A^* . Поэтому условие устойчивости системы к коагуляции можно представить в виде

$$\beta^* kT \geq \frac{\frac{1}{2} Z A^* r}{12 h_0}. \quad (2.23)$$

Поскольку $\beta^* = \ln(n_a/n_{II})$, то равновесная концентрация пептизированных частиц n_{II} над агрегатом n_a определяется по уравнению

$$n_{II} = n_a \exp^{-\frac{\frac{1}{2} Z A^* r}{12 h_0 kT}}, \quad (2.24)$$

что соответствует установленному Е. Д. Щукиным с соавторами [192, с. 242] соотношению

$$n_{II} = n_a \exp^{-\frac{Z u_k}{2 kT}}. \quad (2.25)$$

Для того чтобы дисперсная система стала устойчивой к агрегированию, значение эффективной константы Гамакера A^* должно быть понижено до 10^{-20} Дж и менее или должны действовать факторы стабилизации иной природы (другие составляющие расклинивающего давления), обеспечивающие уменьшение сцепления частиц в контакте.

Проведенные нами расчеты показали, что эффективная константа Гамакера A^* не превышает 10^{-20} Дж, что подтверждает существование процесса пептизации коагулятов с образованием агрегативно устойчивых мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Полную энергию взаимодействия частиц U , как показал Д. А. Фридрихсберг [161, с. 242], рассчитывают по уравнению

$$U = U_{rep} + U_a = \frac{64CRT}{\varepsilon} \gamma^2 \exp^{-2\alpha h} - \frac{A}{48\pi} \frac{1}{h^2}, \quad (2.26)$$

где C – концентрация электролита; T – абсолютная температура; ε – параметр Дебая (обратная толщина ионной атмосферы); γ – число молекул на 1 см^2 поверхностного слоя; A – константа Гамакера; h – расстояние между частицами.

Результирующий знак для U заранее, как видно из выражения (2.26), предсказать нельзя, поскольку для U_{rep} зависимость имеет экспоненциальный характер, а для U_a – степенной. На малых расстояниях преобладает притяжение. На больших расстояниях также преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента.

В качестве критериального параметра, определяющего условия равновесия «пептизация \leftrightarrow коагуляция», нами использована эффективная константа Гамакера A^* , характеризующая когезионное и адгезионное взаимодействие контактирующих фаз. При пептизации коагулятов значение эффективной константы Гамакера A^* не превышает 10^{-21} Дж (10^{-14} эрг).

Глубина первичного потенциального минимума должна быть близкой по абсолютной величине к работе сил притяжения, т. е. молекулярной составляющей энергии $\Delta F_{пл}(h)$. Энергия взаимодействия частиц должна иметь минимум при расстояниях, близких к $h_0 \approx b$. Если высота барьера велика ($\gg kT$), а глубина второго минимума мала ($\leq kT$), частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия.

Таким образом, при повышении дисперсности системы (уменьшении r) и сохранении значения $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ м энергия взаимодействия частиц в контакте u_k уменьшается, и соответственно условие устойчивости системы к коагуляции может выполняться при больших значениях U_c (и тем более σ), т. е. граница термодинамической устойчивости сдвигается в область более лиофобных систем. В этом же направлении влияет на величины U_c и u_k уменьшение концентрации частиц дисперсной фазы и увеличение параметра β^* .

Научное обоснование обеспечения пептизации коагулятов при проклейке бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли. При проклейке бумаги и картона с использованием ГМК протекают процессы электролитной коагуляции и пептизации электронейтральных коагулятов с образованием новых проклеивающих

комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Последние в отличие от коагулятов равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон, что способствует переводу процесса проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

При электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, особенно в тех случаях, когда между частицами сохраняются остаточные прослойки дисперсионной среды, площадь поверхности раздела фаз практически не изменяется или изменяется незначительно, и уменьшение свободной поверхностной энергии F_s достигается в основном за счет частичного насыщения нескомпенсированных на поверхности частиц молекулярных сил. Это эквивалентно локальному (в зоне контакта) уменьшению межфазного натяжения σ . Поэтому для процесса коагуляции Е. Д. Щукин с соавторами [192, с. 239] справедливо предлагают использовать выражение

$$\Delta F_s = S_{\text{эф}} \Delta \sigma < 0. \quad (2.27)$$

Величина $S_{\text{эф}}$ соответствует той части поверхности раздела фаз в зоне соприкосновения частиц, на которой происходит частичная компенсация ненасыщенных молекулярных сил. Уменьшение свободной энергии при коагуляции ГМК можно объяснить следующим образом. Если в результате коагуляции образовался коагулят, содержащий N частиц, каждая из которых взаимодействует с Z соседями, то общее число контактов между частицами равно $ZN/2$.

Если средняя энергия взаимодействия u пары частиц в контакте (энергия сцепления частиц) равна по абсолютной величине $u_k = |u|$, то общий выигрыш свободной поверхностной энергии при коагуляции составляет $ZNu_k/2$.

В качестве количественного критерия присутствия в равновесии с коагулятами заметного количества частиц, взвешенных в объеме дисперсионной среды, можно использовать условие [192, с. 241]

$$H_{1/e}/r \gg 1, \quad (2.28)$$

$$H_{1/e} = kT/m'g = D/v, \quad (2.29)$$

где r – радиус частицы; $H_{1/e}$ – высота «атмосферы» частиц; $m'g$ – масса частиц с плотностью ρ в среде с плотностью ρ_0 .

Поскольку

$$m'g = (4\pi/3)r^3(\rho - \rho_0)g,$$

$$D = kT/6\pi\eta r, \quad (2.30)$$

$$v = 18r^2g(\rho - \rho_0)\eta,$$

то находим, что время установления равновесия $t_{\text{сед}}$ обратно пропорционально пятой степени размера частиц (т. е. массе степени 5/3) и квадрату ускорения силы тяжести: $t_{\text{сед}} = kT\eta/r^5(\rho - \rho_0)^2g^2$.

Рассмотрим изменение свободной энергии системы при распаде коагулята, содержащего N частиц, с образованием мелкодисперсных пептизированных частиц. Следуя развитому подходу П. А. Ребиндера, Е. Д. Щукина и А. В. Перцова [192] свободная энергия системы оценивается по выражению

$$\Delta F_s = 1/2ZNu_k. \quad (2.31)$$

Вместе с тем переход частиц из связнодисперсной системы (коагулят) в свободнодисперсную систему, когда пептизированные частицы включаются в броуновское движение, приводит к увеличению энтропии системы H [192, с. 242]. Повышение энтропии ΔH может быть описано выражением

$$\Delta H \approx \beta^* Nk, \quad (2.32)$$

в котором β^* определяется отношением концентраций частиц дисперсной фазы в агрегированном n_a и пептизированном n_n состояниях по выражению

$$\beta^* = \ln(n_a/n_n). \quad (2.33)$$

Для обычных разбавленных ГМК можно принять $\beta^* \approx 10-20$. Тогда общее изменение свободной энергии системы ΔF_s равно

$$\Delta F_s = \frac{1}{2}ZNu_k - \beta^* NkT. \quad (2.34)$$

Для рыхлых агрегатов координационное число Z обычно не превышает 2–3. Поэтому при условии

$$u_k < \frac{\beta^* kT}{\frac{Z}{2}} = a_0 kT \quad (2.35)$$

становится термодинамически выгодным процесс пептизации коагулятов. При этом a_0 изменяется от 10 до 15.

Пептизация сопровождается возникновением системы, характеризующейся термодинамической устойчивостью по отношению к коагуляции.

И, наоборот, при условии

$$u_k > \frac{\beta^* kT}{\frac{Z}{2}} \quad (2.36)$$

пептизация коагулятов термодинамически невыгодна. Поэтому система с такими значениями u_k оказывается неустойчивой к коагуляции, т. е. становится типичной лиофобной системой.

Равновесию между процессами коагуляции (агрегирование коагулюмов и образование разновеликих и крупнодисперсных коагулятов) и пептизации коагулятов отвечает условие

$$u_k \approx > \frac{\beta^* kT}{\frac{Z}{2}}, \quad (2.37)$$

которому соответствует определенная концентрация частиц $n_{\text{п}}$ в свобододисперсной системе, равновесная по отношению к коагуляту $n_{\text{а}}$ и определяемая по уравнению

$$n_{\text{п}} = n_{\text{а}} \exp \frac{-Zu_k}{2kT}. \quad (2.38)$$

Пептизированные частицы находятся в состоянии частичного или условного термодинамического равновесия: для них должно быть термодинамически невыгодно агрегирование.

Как показал Е. Д. Шукин с соавторами [192, с. 252], в соответствии с условием термодинамической устойчивости дисперсных систем переход от коагуляции к пептизации коагулятов происходит в тех случаях, когда энергия взаимодействия частиц $-U(h_0) < 10$ мДж/м².

Значения $-U(h_0)$ рассчитывают по уравнению

$$-U(h_0) \leq U_c \approx \frac{\beta^* kT}{\frac{1}{2} Z \pi r h_0}, \quad (2.39)$$

где $U(h_0)$ – энергия взаимодействия частиц дисперсной фазы; $\beta^* = \ln(n_{\text{а}}/n_{\text{п}})$; $n_{\text{а}}$ и $n_{\text{п}}$ – концентрация частиц дисперсной фазы в агрегированном и пептизированном состояниях соответственно; k – удельная электропроводность жидкости; T – абсолютная температура; Z – координационное число (количество «соседей», взаимодействующих с коагулятом N); r – радиус частицы; h_0 – толщина прослойки дисперсионной среды.

Из уравнений (2.40) и (2.41)

$$U_{mol} = -\frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{12\pi h^2} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (2.40),$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23}}{6\pi h^2} = -\frac{A^*}{6\pi h^2} \quad (2.41)$$

видно, что значения $-U$ зависят от поверхностных свойств частиц.

В табл. 2.9 и 2.10 приведены результаты проведенных нами исследований по изучению изменений, протекающих в дисперсной системе в зависимости от содержания в ней электролита $R_{эл}$ при повышении рН его 0,5%-ного раствора от 1,95 до 9,10 и увеличении продолжительности наблюдения t от 0,5 до 60,0 мин.

Нами впервые установлено, что в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК образуются коагуляты, способные пептизироваться. При последующем введении в дисперсную систему строго определенного количества пептизирующих катионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и макромолекул ППЭС происходит пептизация коагулятов. В зависимости от технологического режима обеспечения пептизации коагулятов полученные пептизированные частицы имеют удельную энергию взаимодействия $-U(h_0)$ в пределах от 10,33 до 20,98 мДж/м² (табл. 2.10), что гарантирует их гетероадагуляцию при канифольной проклейке бумаги и картона.

Установлено, что важной особенностью коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК является их обратимость – способность к пептизации. Деагрегирование коагулятов зависит главным образом от содержания в системе форм ГСА, а также от структуры и коллоидно-химических свойств образовавшегося коагулята. Если коагуляция вызвана уменьшением или ликвидацией того или иного фактора устойчивости, то для процесса пептизации как обратного процесса требуется восстановление этого фактора.

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 2.9 и 2.10, свидетельствует о том, что пептизируются коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции ГМК, а коагуляты, образовавшиеся во второй области коагуляции ГМК, – не пептизируются.

При *полной пептизации* коагулятов образуются агрегативно устойчивые положительно заряженные пептизированные частицы; их размер максимально приближается к размеру частиц дисперсной фазы, содержащихся в исходной ГМК.

**Процессы, протекающие в дисперсной системе
при повышении pH раствора электролита от 1,95 до 6,80**

| рН раствора электролита | Содержание электролита в дисперсной системе $R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК | рН* дисперсной системы | Размеры проклеивающих комплексов $d_{ср}$, нм | ξ -потенциал проклеивающих комплексов, мВ | Процессы, протекающие в дисперсной системе |
|---|--|------------------------|--|---|--|
| – | – | 8,2 | 180 | –25,4 | – |
| <i>Исходная высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н</i> | | | | | |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | | | | |
| 1,95 | 0,06 | 7,5 | 350–730 | –15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 0,13 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 0,16 | 7,2 | 260–440 | +22,0 | Частичная пептизация коагулятов |
| | 0,45 | 6,5 | | +24,3 | |
| | 2,01 | 6,4 | 500–995 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| 2,70 | 8,17 | 5,0 | | Около 0 | |
| | 0,10 | 7,5 | 330–520 | –15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 0,17 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 0,27 | 7,2 | 240–375 | +24,0 | Частичная пептизация коагулятов |
| | 0,45 | 6,5 | | +26,0 | |
| 3,50 | 2,72 | 6,4 | 450–900 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 9,03 | 5,0 | | Около 0 | |
| | 0,20 | 7,5 | 220–425 | –15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 0,37 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 0,45 | 7,2 | 180–400 | +24,0 | Частичная пептизация коагулятов |
| 3,50 | 1,00 | 6,5 | | +26,0 | |
| | 3,00 | 6,4 | 220–425 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 12,18 | 5,0 | | Около 0 | |

Окончание табл. 2.9

| рН раствора электролита | Содержание электролита в дисперсной системе $R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК | рН* дисперсной системы | Размеры проклеивающих комплексов $d_{ср}$, нм | ξ -потенциал проклеивающих комплексов, мВ | Процессы, протекающие в дисперсной системе |
|-------------------------|--|------------------------|--|---|--|
| 3,75 | 0,22 | 7,5 | 215–365 | -15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 0,39 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 0,61 | 7,2 | 180–250 | +25,5 | Частичная пептизация коагулятов |
| | 1,49 | 6,5 | | +27,7 | |
| | 3,32 | 6,4 | 215–365 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 13,46 | 5,0 | | Около 0 | |
| 4,30 | 0,55 | 7,5 | 210–350 | -15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 0,90 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 1,35 | 7,2 | 180 | +30,0 | Полная пептизация коагулятов |
| | 2,23 | 6,5 | | +35,0 | |
| | 3,67 | 6,4 | 210–350 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 21,6 | 5,0 | | Около 0 | |
| 5,30 | 0,61 | 7,5 | 205–300 | -15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 1,00 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 1,49 | 7,2 | 180 | +30,0 | Полная пептизация коагулятов |
| | 4,05 | 6,5 | | +35,0 | |
| | 5,47 | 6,4 | 205–300 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 31,2 | 5,5 | | Около 0 | |
| 6,80 | 2,22 | 7,5 | 260–375 | -15,0 | Коагуляция (первая область) |
| | 3,67 | 7,3 | | +15,0 | |
| | 9,03 | 7,2 | 180–220 | +20,0 | Частичная пептизация коагулятов |
| | 13,46 | 6,9 | | +25,0 | |
| | 24,50 | 6,8 | 300–430 | +15,0 | Коагуляция (вторая область) |
| | 48,40 | 6,8 | | Около 0 | |

**Удельная энергия взаимодействия $-U(h_0)$ пептизированных частиц
в зависимости от pH раствора электролита
и содержания в нем форм ГСА**

| рН раствора электролита | $r \cdot 10^{-9}$, нм | $h_0 \cdot 10^{-10}$, м | $n_a \cdot 10^{-2}$, % | $n_p \cdot 10^{-2}$, % | $-U(h_0)$, мДж/м ² |
|--|------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| <i>Электролит содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$</i> | | | | | |
| 1,95 | 97,25 | 2,00 | 0,22 | 1,78 | 10,33 |
| <i>Электролит содержит 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$</i> | | | | | |
| 2,70 | 95,00 | 2,80 | 0,17 | 1,83 | 12,90 |
| <i>Электролит содержит 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$</i> | | | | | |
| 3,50 | 94,65 | 2,95 | 0,15 | 1,85 | 13,98 |
| <i>Электролит содержит 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$</i> | | | | | |
| 3,75 | 93,70 | 3,21 | 0,12 | 1,88 | 14,56 |
| <i>Электролит содержит 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$</i> | | | | | |
| 4,30 | 90,00 | 3,32 | 0,10 | 1,90 | 16,37 |
| <i>Электролит содержит 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$</i> | | | | | |
| 5,30 | 90,00 | 3,44 | 0,08 | 1,94 | 17,92 |
| <i>Электролит содержит 20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$</i> | | | | | |
| 6,80 | 90,00 | 4,05 | 0,06 | 1,12 | 20,98 |
| <i>Электролит содержит 60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$</i> | | | | | |
| 9,10 | 90,00 | Не определено | Не определено | Не определено | Не определено |

После *полной пептизации* коагулятов удельная энергия взаимодействия пептизированных частиц $-U(h_0)$ находится в пределах от 10,33 до 20,98 мДж/м², что не противоречит теории ДЛФО.

При *частичной пептизации* коагулятов происходит неполное деагрегирование коагулятов.

Таким образом, пептизация коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции ГМК, происходит при строго определенном содержании в дисперсной системе пептизирующих ионов, роль которых выполняют гексаакваалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС.

Выводы по главе 2

1. Разработаны теоретические основы и технологический режим обеспечения пептизации коагулятов, заключающийся в восстановлении проклеивающих свойств коагулюмов в присутствии строго определенного количества $Al(H_2O)_6^{3+}$ и ППЭС.

2. Пептизируются коагуляты, сформированные из 2–12 коагулюмов и имеющие размер 400–1080 нм. При этом в дисперсной системе должно присутствовать $7,88 \cdot 10^{-4}$ – $3,19 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Al(H_2O)_6^{3+}$ и $2,28 \cdot 10^{-4}$ – $1,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л ППЭС. Показано, что в зависимости от вида используемой ГМК и условий обеспечения пептизации коагулятов пептизированные частицы имеют средний диаметр в пределах от 175 до 216 нм и ξ -потенциал от +22 до +37 мВ [163–169].

3. Установленные закономерности изменения размеров коагулятов и пептизированных частиц в зависимости от содержания в дисперсной системе $Al(H_2O)_6^{3+}$ и ППЭС позволяют повысить оперативность управления процессами коагуляции и обеспечить пептизацию коагулятов при использовании нейтральных и высокосмоляных ГМК. Полученные новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно пептизированных частиц способствуют протеканию процесса проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции [170–178, 184–189, 194].

3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

3.1. Структура структурных единиц дисперсной фазы и коллоидно-химические свойства гидродисперсий модифицированной канифоли

Для проклейки бумаги и картона в кислой (рН 4,5–5,2) и нейтральной (рН 6,5–7,2) средах применяют различные виды нейтральных и высокосмоляных ГМК, отличающихся строением структурных единиц дисперсной фазы (табл. 3.1). Такие ГМК получают разведением водой пастообразных продуктов модификации смоляных кислот канифоли, к числу которых относятся укрепленный клей марок ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95), ТМВС-2 (ТУ РБ 00280198-010-94), ЖМ (ТУ РБ 00280198-017-95), клеевые канифольные композиции ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97), ТМАС-3Н (ТУ РБ 600012243-020-2003), гидродисперсия Sacocell-309 (фирма KREMS CHEMIE, Австрия).

Таблица 3.1

**Строение структурных единиц дисперсной фазы
в нейтральных и высокосмоляных ГМК**

| Состав ядра | Адсорбционный слой | Диффузный слой |
|--|-----------------------|----------------|
| <i>Нейтральная гидродисперсия ТМ</i> | | |
| $\left[\text{HOOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \diagdown \text{CH-COOH} \end{array} \right]_{kb} \left(\text{OOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array} \right)$ | $(2b - c)\text{Na}^+$ | $c\text{Na}^+$ |
| <i>Нейтральная гидродисперсия ЖМ</i> | | |
| $\left[\text{HOOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \\ \diagdown \text{CH-COOH} \end{array} \right]_{mn} \left(\text{OOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array} \right)$ | $(3n - y)\text{Na}^+$ | $y\text{Na}^+$ |
| <i>Нейтральная гидродисперсия ТМВС-2</i> | | |
| $\left[\text{HOOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \diagdown \text{CH-COOH} \end{array} \right]_{bd} \left(\text{OOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \diagdown \text{CH-COO}^- \end{array} \right)$ | $(2d - h)\text{Na}^+$ | $h\text{Na}^+$ |

| Состав ядра | Адсорбционный слой | Диффузный слой |
|--|---------------------------|----------------|
| <i>Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н</i> | | |
| $\left[\begin{array}{l} \text{HOOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \end{array} \right]_{a s} \left[\begin{array}{l} \text{OOC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_x \times t(\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-)$ | $(2s + t - y)\text{Na}^+$ | $y\text{Na}^+$ |
| <i>Высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н</i> | | |
| $\left[\begin{array}{l} \text{R}^V\text{OC-R} \begin{array}{l} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \end{array} \right]_f m \left[\begin{array}{l} \text{R}^V\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_x \times n(\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-)$ | $(2m + n - z)\text{Na}^+$ | $z\text{Na}^+$ |
| <i>Высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309</i> | | |
| $\left[\begin{array}{l} \text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{array}{l} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \end{array} \right]_f b \left[\begin{array}{l} \text{R}^{II}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_x \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-)$ | $(2b + c - d)\text{Na}^+$ | $d\text{Na}^+$ |

Примечание. Для модификации смоляных кислот канифоли использовали следующие вещества: R^I – моноэфир малеинового ангидрида с высшими алифатическими n-спиртами фракции $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$; R^{II} – триэтаноламин; R^{III} – моноэтилцеллозольмалеинат; R^V – моноэтаноламин; $\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-$ – анион казеината аммония.

Из табл. 3.1 видно, что структурные единицы дисперсной фазы в исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК в общем виде имеют следующее строение:

– нейтральная ГМК, содержащая двухосновные смоляные кислоты:

$$\{[\text{R}(\text{COOH})_2]_m n \text{R}(\text{COO}^-)_2 (2n - x) \text{Na}^+\}^{-x} x \text{Na}^+; \quad (3.1)$$

– нейтральная ГМК, содержащая трехосновные смоляные кислоты:

$$\{[\text{R}(\text{COOH})_3]_m n \text{R}(\text{COO}^-)_3 (3n - x) \text{Na}^+\}^{-x} x \text{Na}^+; \quad (3.2)$$

– высокосмоляная ГМК, содержащая двухосновные смоляные кислоты:

$$\{[\text{R}(\text{COOH})_2]_s t \text{R}(\text{COO}^-)_2 f (\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) (2t + f - d) \text{Na}^+\}^{-d} d \text{Na}^+; \quad (3.3)$$

– высокосмоляная ГМК, содержащая трехосновные смоляные кислоты:

$$\{[\text{R}(\text{COOH})_3]_s t \text{R}(\text{COO}^-)_3 f (\text{NH}_2\text{-R}^{IV}\text{-COO}^-) (3t + f - d) \text{Na}^+\}^{-d} d \text{Na}^+; \quad (3.4)$$

где R – радикал смоляной кислоты талловой или живичной канифоли; $[R(\text{COOH})_2]_m n R(\text{COO}^-)_2$ и $[R(\text{COOH})_2]_s t R(\text{COO}^-)_2 t (\text{NH}_2 - \text{R}^{\text{IV}} - \text{COO}^-)$ – состав ядра нейтральной и высокосмоляной ГМК соответственно, содержащих двухосновные смоляные кислоты; $[R(\text{COOH})_3]_m n R(\text{COO}^-)_3$ и $[R(\text{COOH})_3]_s t R(\text{COO}^-)_3 t (\text{NH}_2 - \text{R}^{\text{IV}} - \text{COO}^-)$ – состав ядра нейтральной и высокосмоляной ГМК соответственно, содержащих трехосновные смоляные кислоты; $(2n - x)\text{Na}^+$ и $(2t + f - d)\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ , присутствующих в адсорбционных слоях частиц дисперсной фазы для двухосновных смоляных кислот нейтральной и высокосмоляной ГМК соответственно; $(3n - x)\text{Na}^+$ и $(3t + f - d)\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ , присутствующие в адсорбционных слоях частиц дисперсной фазы для нейтральной и высокосмоляной ГМК соответственно; $x\text{Na}^+$ и $d\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в диффузном слое нейтральной и высокосмоляной ГМК соответственно.

ГМК отличаются коллоидно-химическими свойствами (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Коллоидно-химические свойства 0,02%-ных нейтральных и высокосмоляных ГМК

| Наименование параметра | Значение параметра | | | | | |
|--|--------------------|--------|-------|--------------------|---------|--------------|
| | Нейтральные ГМК | | | Высокосмоляные ГМК | | |
| | ТМ | ТМВС-2 | ЖМ | ТМВС-2Н | ТМАС-3Н | Sacocell-309 |
| Характеристика дисперсности n | 2,10 | 2,28 | 1,91 | 2,35 | 2,00 | 1,85 |
| Оптическая плотность D при $\lambda = 440$ нм | 0,048 | 0,028 | 0,115 | 0,036 | 0,077 | 0,287 |
| Мутность τ_0 при $\lambda = 440$ нм, см^{-1} | 0,368 | 0,261 | 0,892 | 0,276 | 0,593 | 2,200 |
| Средний диаметр частиц дисперсной фазы d_0 , нм | 190 | 175 | 196 | 180 | 185 | 216 |
| ξ -потенциал частиц дисперсной фазы, мВ | -73,0 | -45,6 | -70,5 | -25,4 | -30,8 | -86,7 |
| Значение pH | 8,5 | 8,4 | 8,2 | 8,2 | 8,3 | 6,9 |

Из табл. 3.2 видно, что средний диаметр частиц дисперсной фазы d_0 нейтральных и высокосмоляных ГМК находится в пределах 175–196 и 180–216 нм соответственно. При этом они являются отрицательно заряженными и существенно отличаются величиной ξ -потенциала, который составляет -73,0 мВ для гидродисперсии ТМ, -45,6 мВ

для гидродисперсии ТМВС-2, $-70,5$ мВ для гидродисперсии ЖМ, $-25,4$ мВ для гидродисперсии ТМВС-2Н, $-30,8$ мВ для гидродисперсии ТМАС-3Н и $-86,7$ мВ для гидродисперсии Sacocell-309.

Таким образом, нейтральные и высокосмоляные ГМК отличаются структурой частиц дисперсной фазы и коллоидно-химическими свойствами, что должно оказывать существенное влияние на характер протекающих коллоидно-химических взаимодействий при канифольной проклейке бумаги и картона. При этом структура, дисперсность и ξ -потенциал проклеивающих комплексов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции ГМК и в области пептизации коагулятов, зависят от содержания в дисперсной системе электролита и присутствующих в нем форм ГСА $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

3.2. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии электролита

Известно [206–224], что эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона зависит от структуры, дисперсности и ξ -потенциала проклеивающих комплексов, образовавшихся при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы ГМК с ГСА, введенными в дисперсную систему с раствором электролита (в частности, сульфата алюминия), и катионными полиэлектролитами.

С одной стороны, существующая теория канифольной проклейки бумаги и картона в присутствии электролита рассматривает коллоидно-химические взаимодействия как результат образования в присутствии $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ нерастворимых резинатов алюминия $(\text{RCOO})_3\text{Al}$. Они представляют собой электронеутральные коагуломы, после агрегирования которых образуются крупнодисперсные и разновеликие коагуляты размером 2500 – 5500 нм. Последние не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Поэтому протекание процесса проклейки волокнистой суспензии в режиме гомокоагуляции (рис. 3.1 и 3.2) диктует необходимость не только увеличения расходных норм ГМК и электролита для достижения требуемой степени гидрофобности, но и решения проблемы, связанной с необходимостью компенсации потери прочности бумаги и картона за счет использования вспомогательных химических добавок, к числу которых относятся катионные полиэлектролиты.

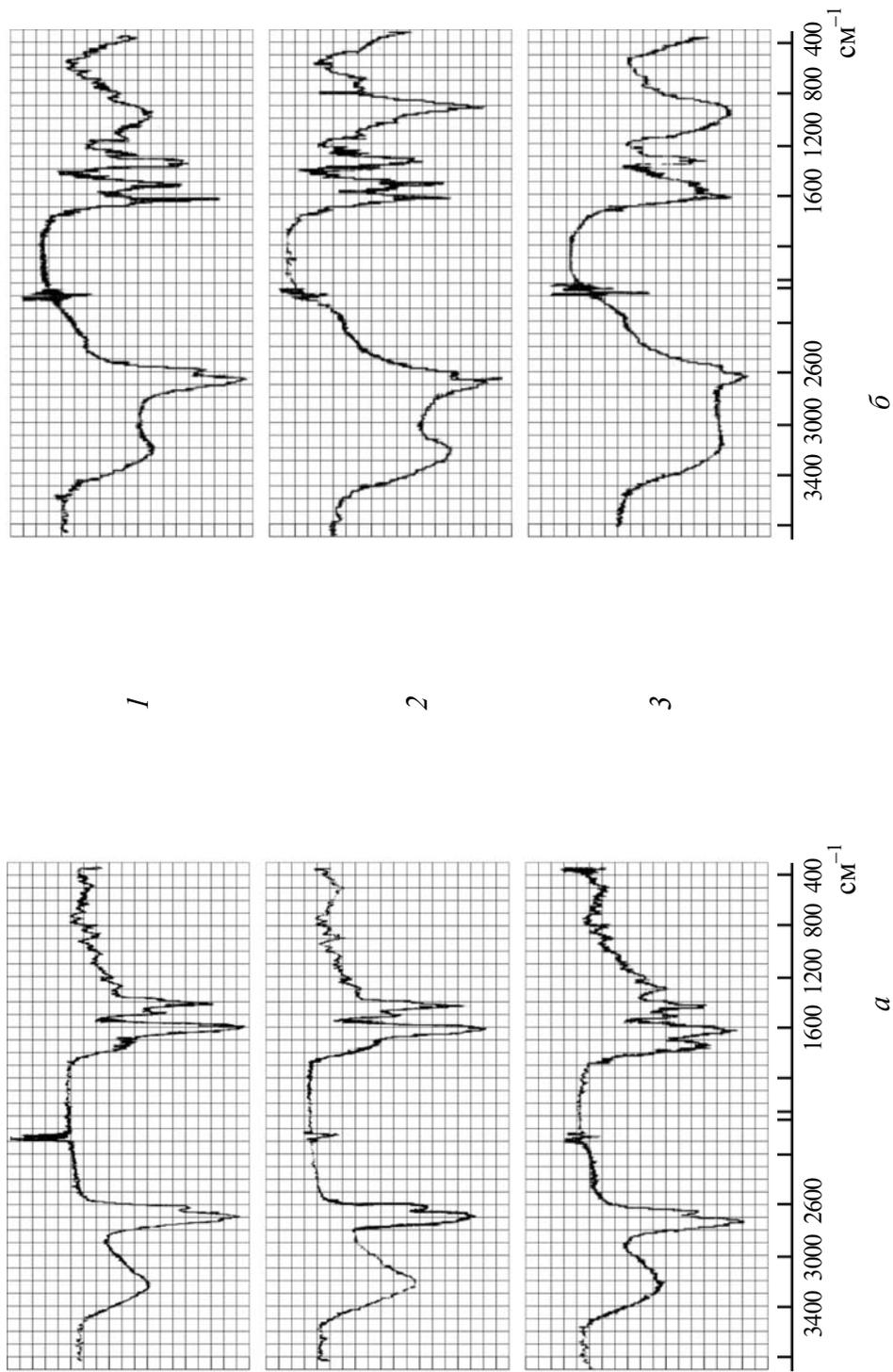


Рис. 3.1. ИК-спектры:
a – Na-формы; *б* – Al-формы для нейтральных ГМК:
 1 – ТМ; 2 – ТМВС-2; 3 – ЖМ

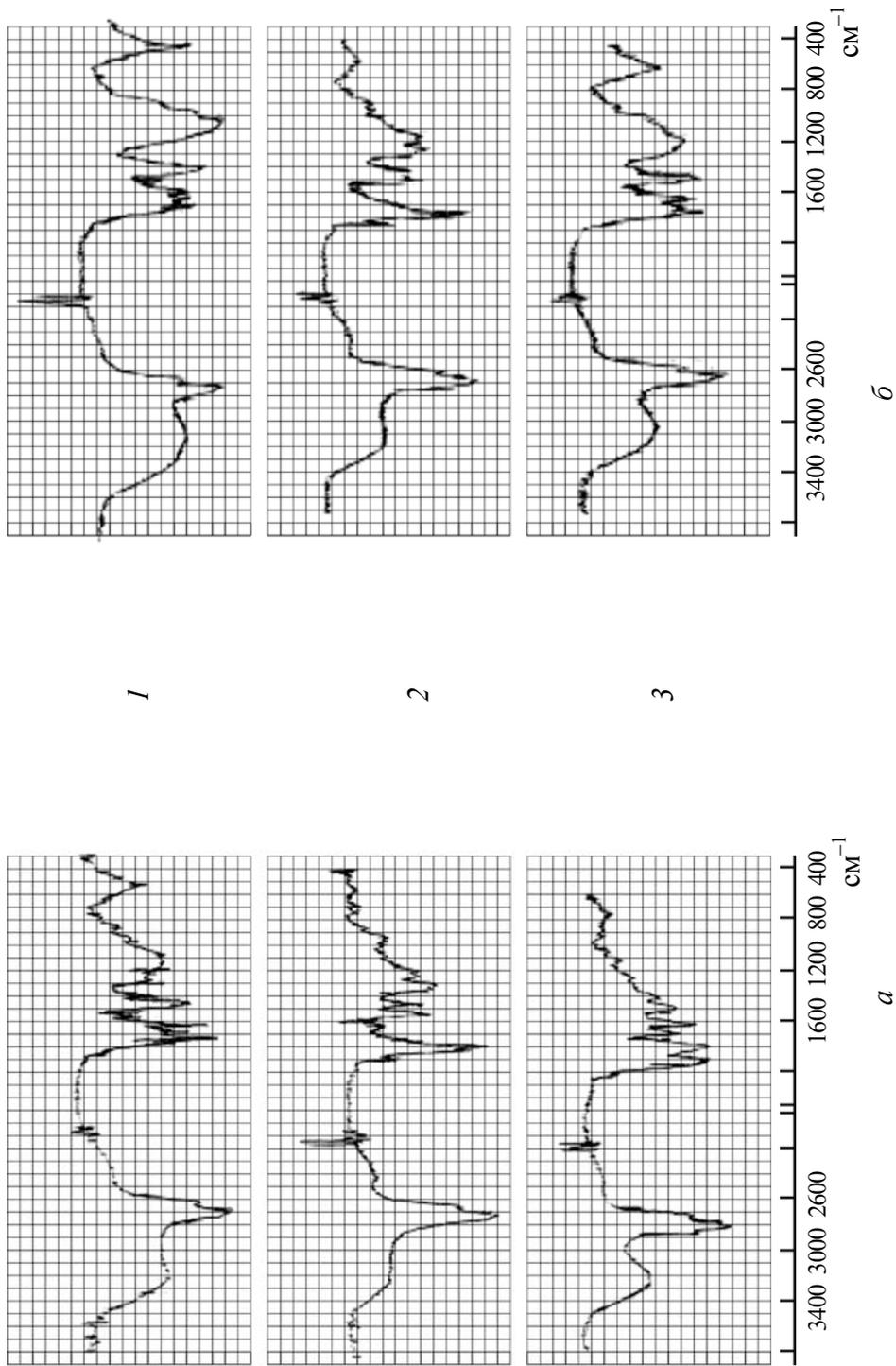


Рис. 3.2. ИК-спектры:

a – Na-формы; *б* – Al-формы для высокосмоляных ГМК:
 1 – ТМВС-2Н; 2 – Sacosell-309; 3 – ТМАС-3Н

С другой стороны, в проклеенной бумажной массе катионные полиэлектролиты, как правило, проявляют флокулирующее действие. Однако они вызывают нежелательное дальнейшее агрегирование проклеивающих комплексов. При этом не рассматривается возможность их участия в коллоидно-химическом взаимодействии и, тем более, в процессе пептизации (деагрегирования) коагулятов.

При введении электролита (сульфата алюминия) в нейтральную и высокосмоляную ГМК, содержащие отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы, происходит образование коагулюмов. Установлено [2, 8, 165, 186], что коагулюмы в области критических значений ξ -потенциала агрегируются и формируют коагуляты. Как видно из рис. 3.1 и 3.2, при добавлении электролита-коагулятора в поверхностном слое частицы происходит ионный обмен. Структура частиц, образующих коагуляты, зависит от природы нейтральных и высокосмоляных ГМК [65, 225].

Результаты ИК-спектроскопического анализа [65] согласуются с данными, полученными для нейтральных ГМК и опубликованными А. П. Петровым в 1964 г. [226], В. А. Волковым и В. И. Юрьевым в 1976 г. [227], а также Л. Ричертером в 1980 г. [228] и группой исследователей под руководством В. А. Локуциевского в 1980 г. [229]. Наблюдаемый квартет линий поглощения в диапазоне $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ интерпретируется нами [65] и авторами работ [226–229] как образование коагулюмов. Однако авторы [226–229] не рассматривали структуру коагулюмов и не определяли размер $d_{\text{ср}}$ и ξ -потенциал проклеивающих комплексов в каждой из восьми областей (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Вид проклеивающих комплексов в зависимости от характера коллоидно-химических взаимодействий компонентов

| Номер области | Коллоидно-химические взаимодействия компонентов | Вид проклеивающих комплексов |
|---------------|---|---|
| I | Область устойчивости отрицательно заряженных коагулюмов | Коагулюмы |
| II | Область коагуляции (первая область) | Коагуляты |
| III | Область пептизации коагулятов | Коагуляты и пептизированные частицы |
| IV | Область устойчивости пептизированных частиц | Пептизированные частицы, образовавшиеся при <i>полной пептизации</i> коагулятов |

| Номер области | Коллоидно-химические взаимодействия компонентов | Вид проклеивающих комплексов |
|---------------|--|--|
| IV | Область устойчивости пептизированных частиц | Коагуляты и пептизированные частицы, образовавшиеся при <i>частичной пептизации</i> коагулятов |
| V | Область коагуляции (вторая область) | Коагуляты |
| VI | Область коагуляции, сопровождающаяся седиментацией | Коагуляты, находящиеся во взвешенном состоянии |
| | | Крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки |
| VII | Область коагуляции, конкурирующая с пептизацией | Коагуляты и пептизированные частицы |
| VIII | Область устойчивости системы | Коагуляты |

Поэтому при проклейке бумаги и картона в настоящее время не учитывается коллоидно-химическое взаимодействие коллоидных частиц нейтральных и высокосмоляных ГМК с другими формами ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$) несмотря на то, что они присутствуют в системе [201, 206–224, 230]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о коллоидно-химических взаимодействиях компонентов в присутствии катионных электролитов [86–92, 231–234].

Величина ξ -потенциала коагулюмов зависит не только от структуры и природы частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК, но и от содержания в системе ионов-коагуляторов, роль которых выполняют положительно заряженные формы ГСА.

Ниже нами будет показано, что структура адсорбционных и диффузных слоев электронейтральных коагулюмов, агрегирующихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК в коагуляты размером 2500–5500 нм, существенно отличается от структуры новых проклеивающих комплексов, представляющих собой положительно заряженные пептизированные частицы размером 175–216 нм. Последние в отличие от коагулятов способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон, что способствует смещению процесса проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции.

Следствием этого является повышение гидрофобности бумаги и картона и максимальное сохранение первоначальной прочности используемого волокнистого сырья. Кроме того, появляется возможность снижения удельных расходных норм химикатов (ГМК на 30–40% и коагулянта в 1,5–4,0 раза) при изготовлении широкого ассортимента клееных видов бумажной и картонной продукции, отличающейся потребительскими свойствами и областью применения.

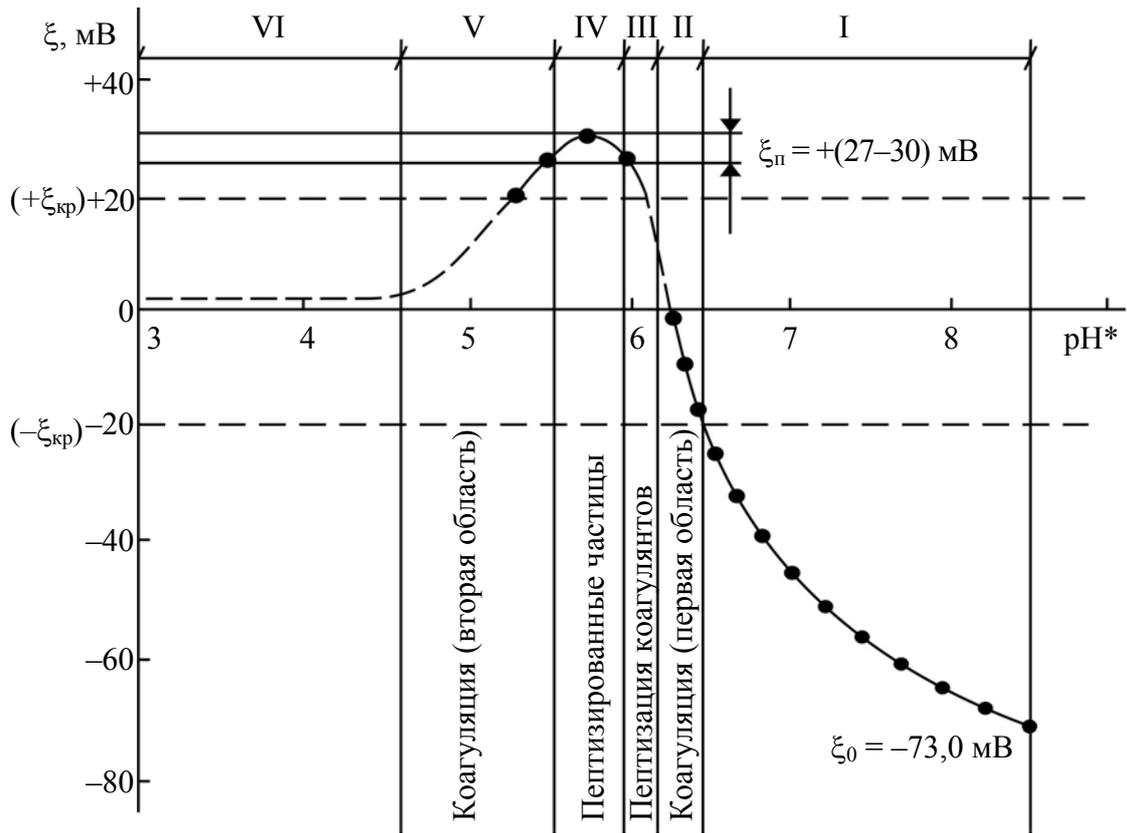
Проведенные нами исследования позволили установить, что пептизация коагулятов происходит только тогда, когда дисперсная система имеет строго определенное значение рН* (рис. 3.3–3.8) и в ней присутствует необходимое количество гексаакваалюминиевых ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$.

На основании результатов турбидиметрических исследований для дисперсных систем «ГМК – электролит» [184–186] и «ГМК – катионный полиэлектролит» [163–188], можно сделать следующие важные выводы: во-первых, присутствующие в дисперсной системе электролит и катионный полиэлектролит оказывают заметное влияние на характер протекающих коллоидно-химических взаимодействий; во-вторых, они влияют на структуру и свойства проклеивающих комплексов [235, 236], образовавшихся при электролитной коагуляции ГМК и во впервые обнаруженной нами области пептизации коагулятов (табл. 3.3).

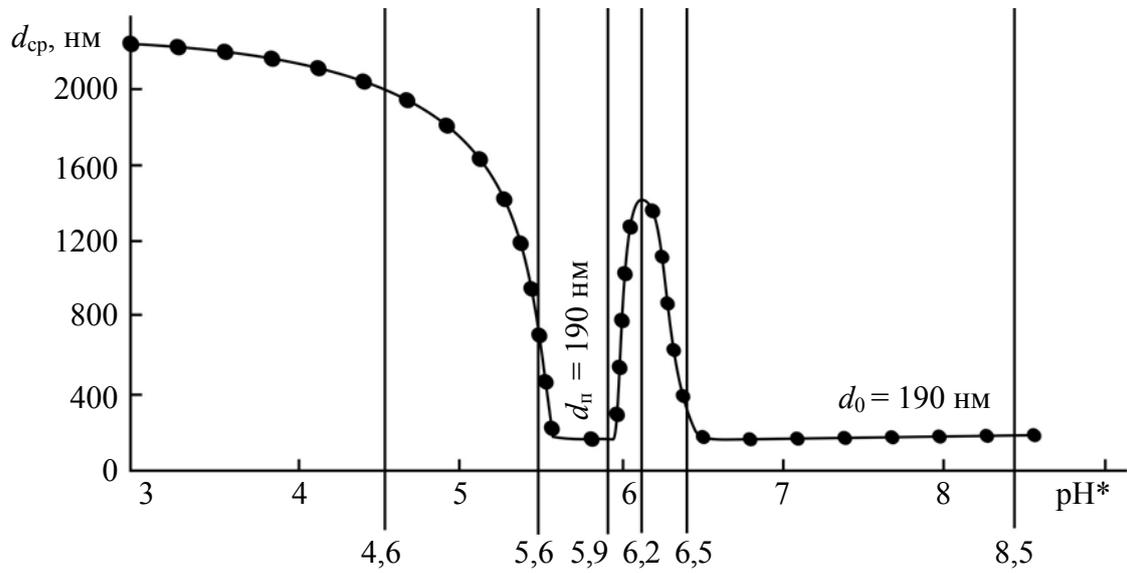
Поэтому управление коллоидно-химическими взаимодействиями компонентов при проклейке бумаги и картона ГМК в присутствии электролита и катионного полиэлектролита позволит не только заменить разновеликие и крупнодисперсные электронейтральные коагуляты на новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц, но и перевести процесс проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Однако к недостаткам дисперсной системы «нейтральная ГМК – электролит» относится избирательная способность коагулятов пептизироваться и невысокая агрегативная устойчивость пептизированных частиц.

К существенным достоинствам дисперсной системы «высокосмоляная ГМК – электролит» относится повышенная способность коагулятов к пептизации и высокая агрегативная устойчивость полученных из них пептизированных частиц.



a



б

Рис. 3.3. Зависимости для дисперсной системы
«нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»:
а – $\xi = f(\text{pH}^*)$; б – $d_{\text{cp}} = f(\text{pH}^*)$

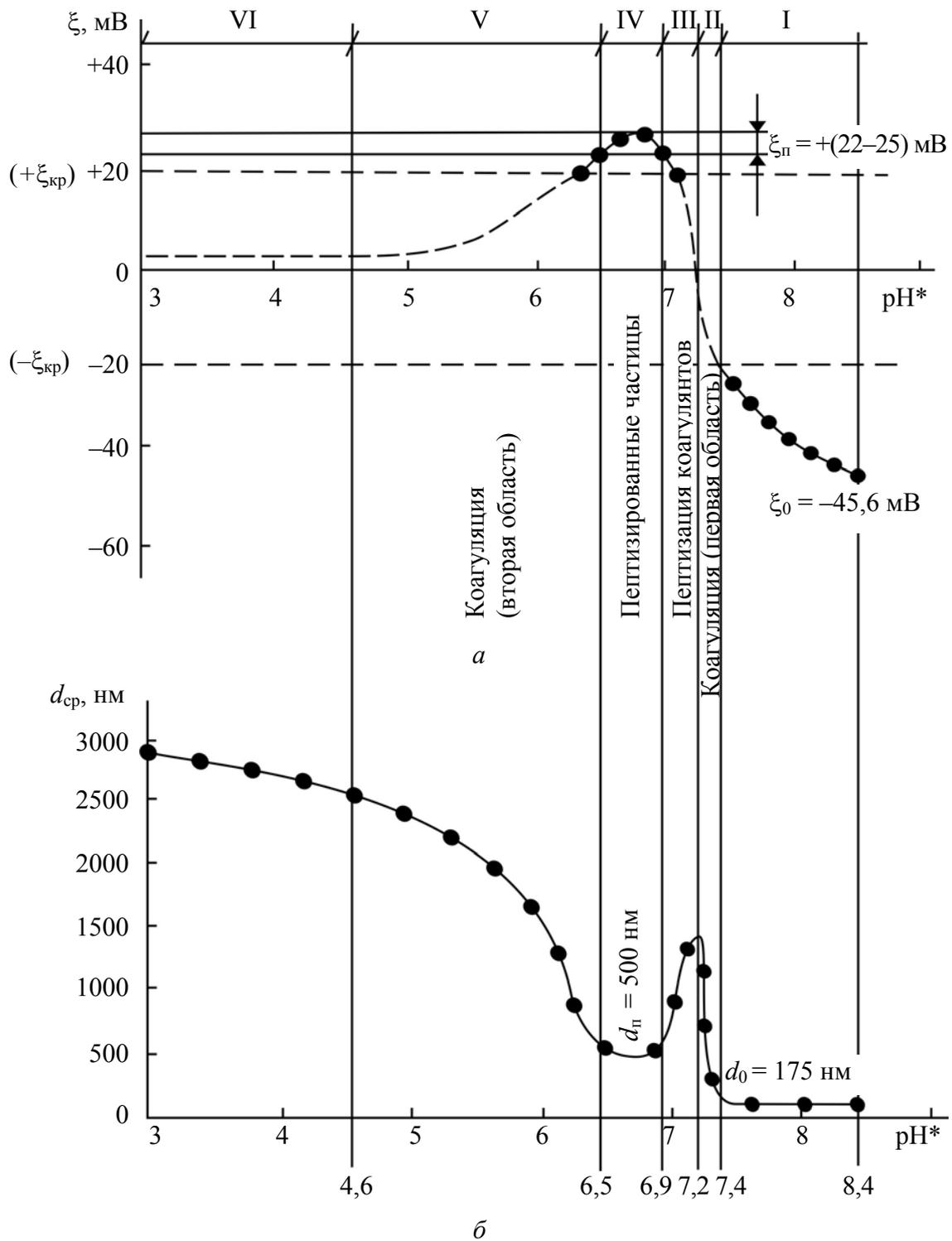


Рис. 3.4. Зависимости для дисперсной системы
«нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»:
a – $\xi = f(\text{pH}^*)$; *b* – $d_{cp} = f(\text{pH}^*)$

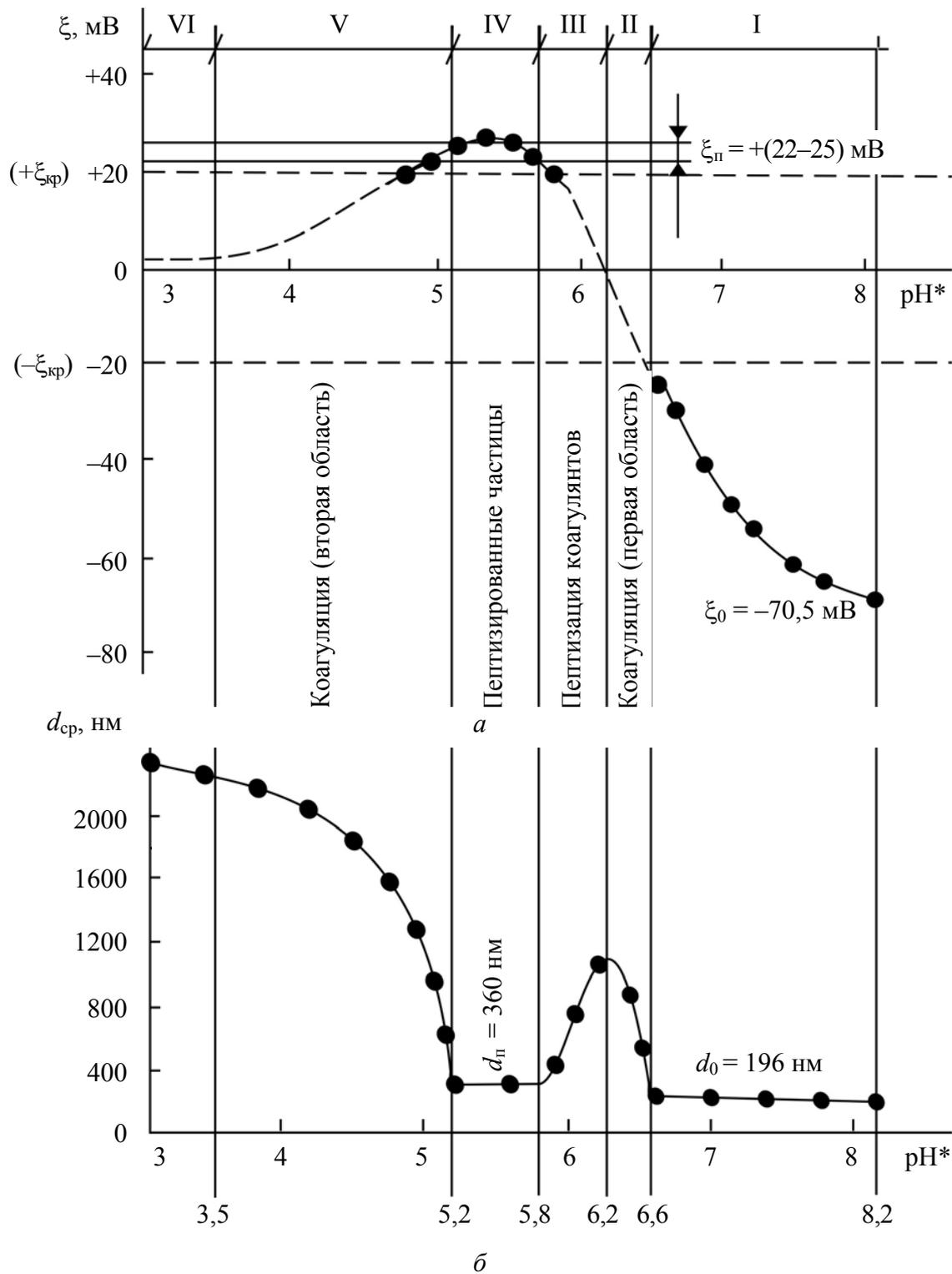
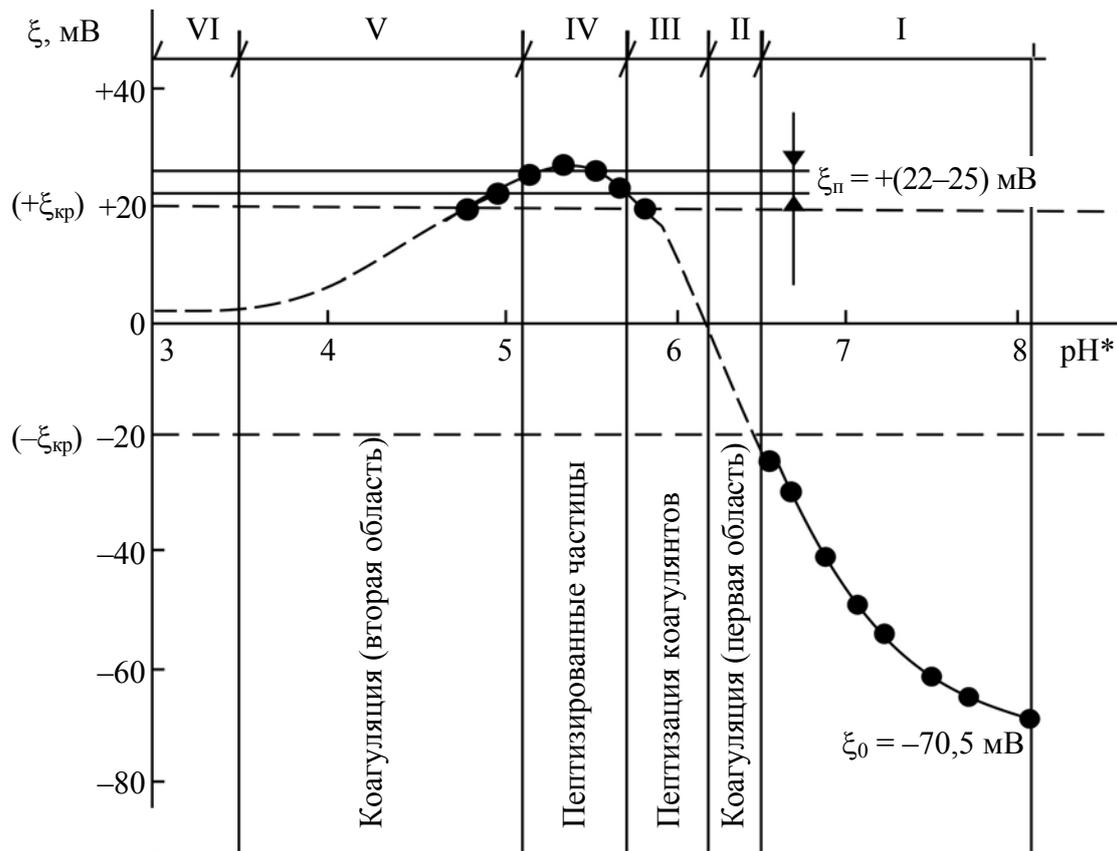
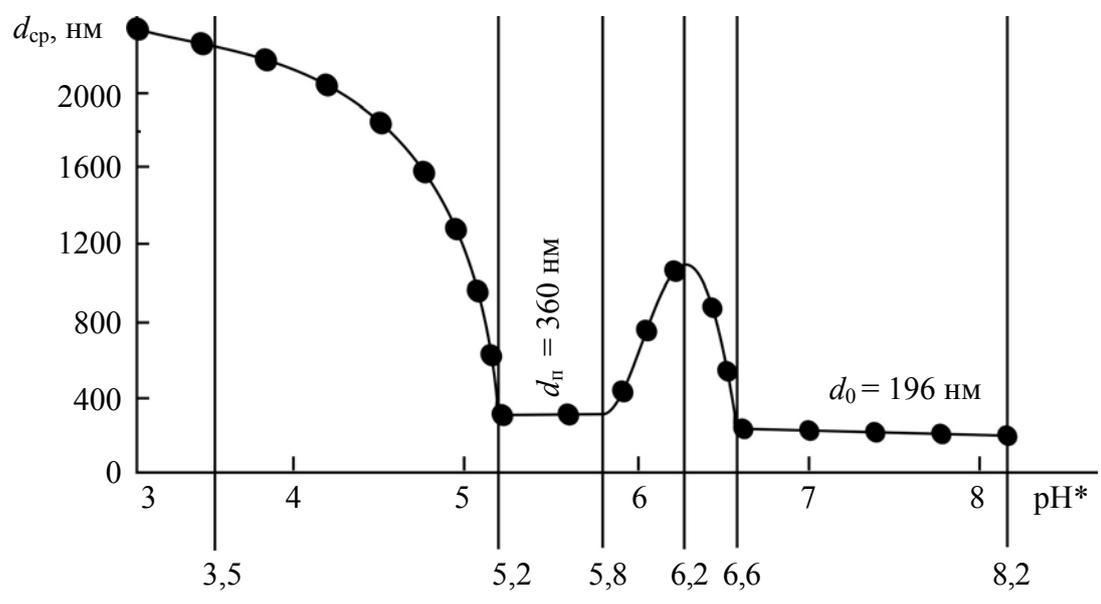


Рис. 3.5. Зависимости для дисперсной системы
 «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»:
 $a - \xi = f(\text{pH}^*)$; $b - d_{cp} = f(\text{pH}^*)$

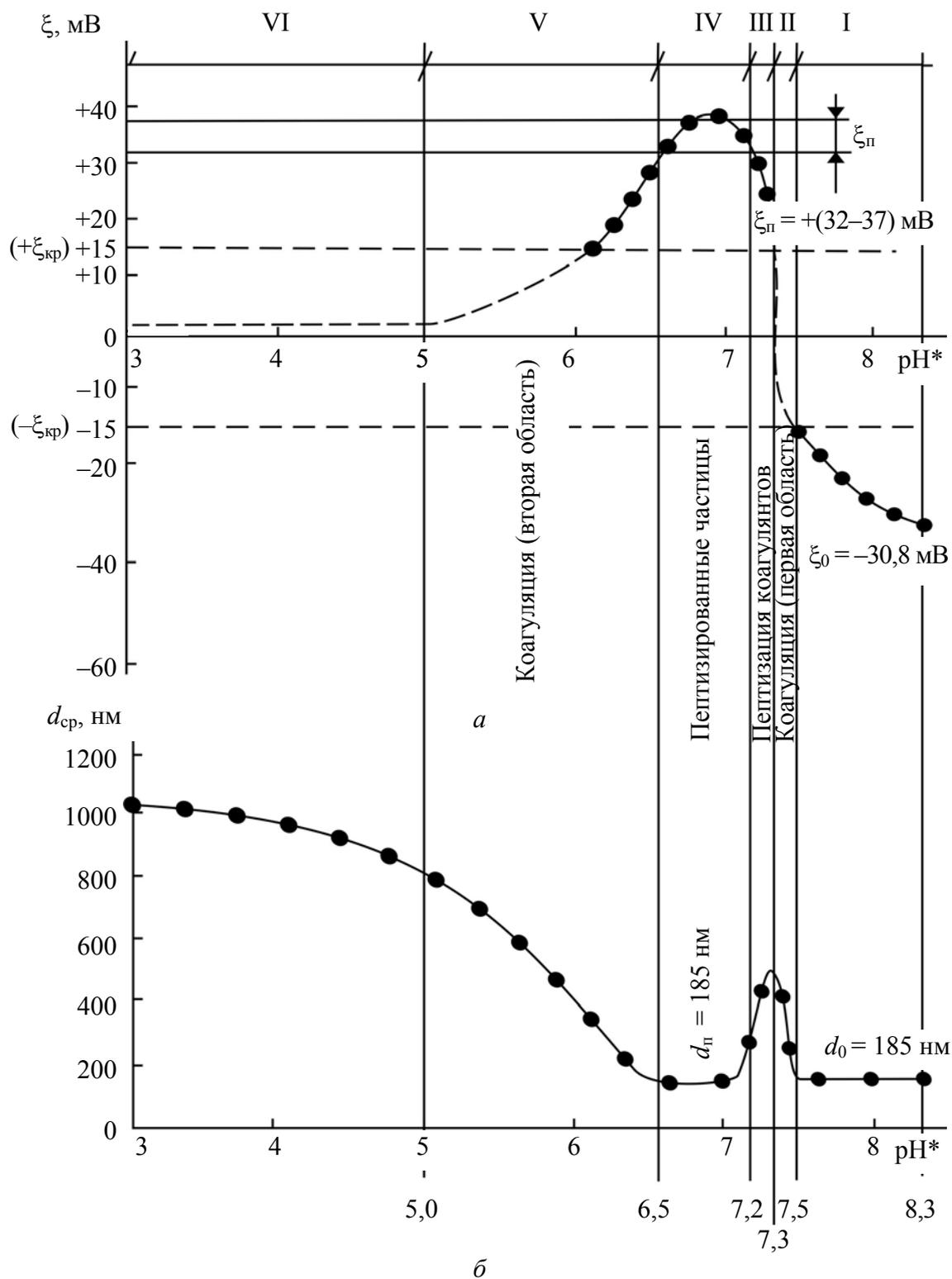


a



б

Рис. 3.6. Зависимости для дисперсной системы «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»:
 $a - \xi = f(\text{pH}^*)$; $б - d_{cp} = f(\text{pH}^*)$



3.7. Зависимости для дисперсной системы
«высокосоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»:
a – $\xi = f(\text{pH}^*)$; *б* – $d_{\text{cp}} = f(\text{pH}^*)$

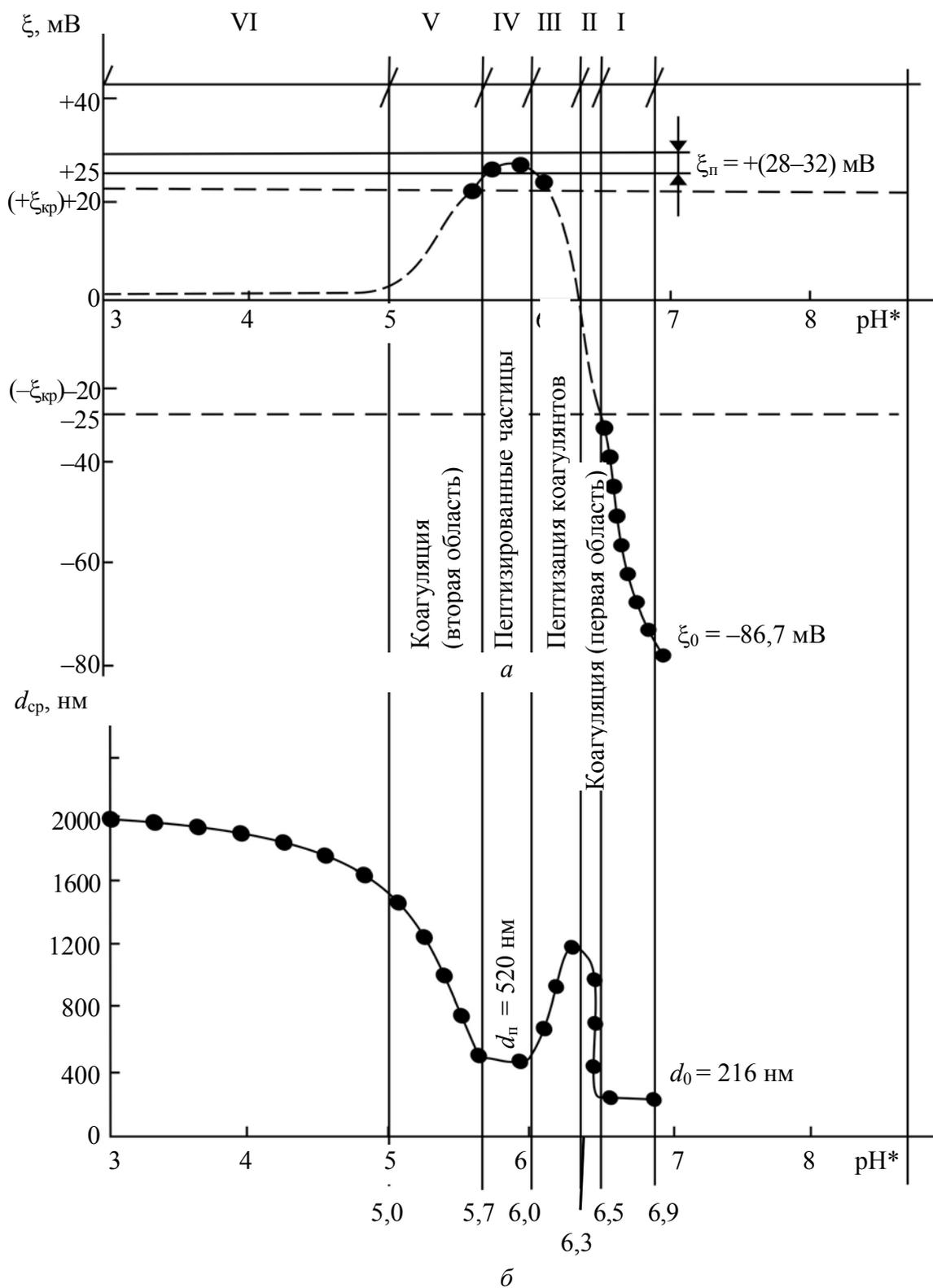


Рис. 3.8. Зависимости для дисперсной системы
«высокосмоляная гидродисперсия SacoCell-309 – электролит»:
 $a - \xi = f(\text{pH}^*)$; $b - d_{ср} = f(\text{pH}^*)$

О протекании процесса пептизации коагулятов, образовавшихся в дисперсной системе «высокосмоляная гидродисперсия ГМВС-2Н – электролит» в первой области быстрой коагуляции, свидетельствуют микрофотографии (рис. 3.9), полученные на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

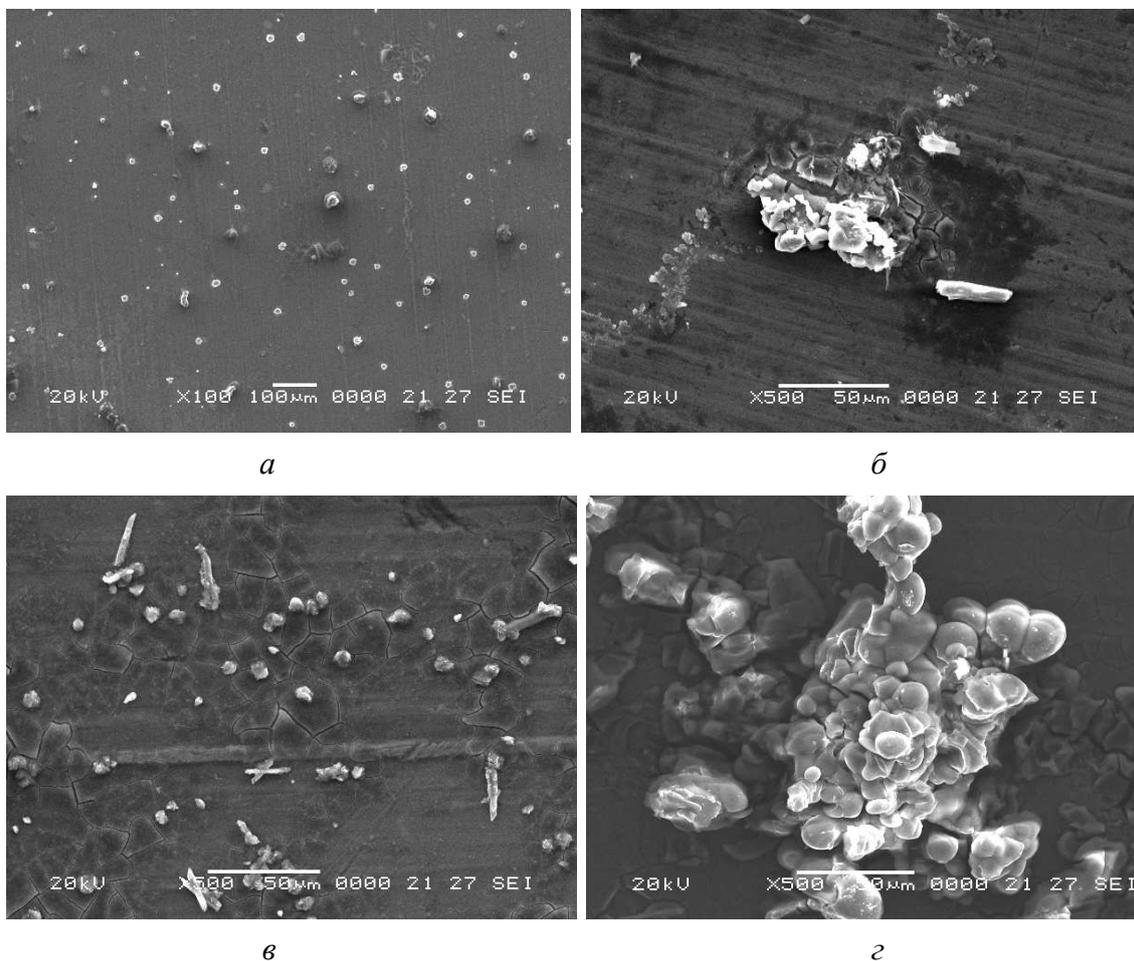


Рис. 3.9. Микрофотографии частиц дисперсной фазы:
а – исходной ГМК; *б* – коагулятов, образовавшихся
 в первой области быстрой коагуляции;
в – пептизированных частиц; *г* – коагулятов,
 образовавшихся во второй области быстрой коагуляции

Следовательно, в дисперсных системах «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит» протекают коагуляционный процесс (две области быстрой коагуляции) и процесс пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции.

Установлено, что в зависимости от значений pH дисперсной системы, управляемых содержанием в ней электролита $R_{эл}$ и присутствующих

в нем форм ГСА, существуют области, отличающиеся характером протекающих коллоидно-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы ГМК и ГСА.

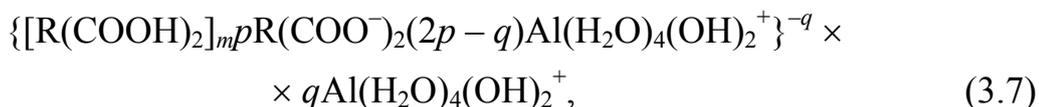
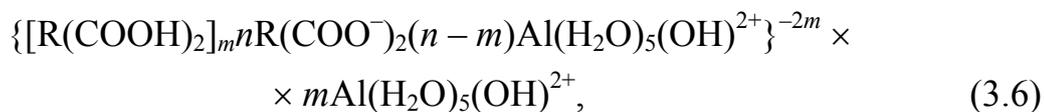
Получено, что сначала образуются отрицательно заряженные коагулюмы (область I). При последующем увеличении $R_{эл}$ происходит постепенное снижение рН дисперсной системы от 8,5 до 5,0; при этом сначала в первой области быстрой коагуляции (область II) формируются электронеутральные коагуляты, способные пептизироваться, а затем в результате их пептизации образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (область III), обладающих агрегативной устойчивостью (область IV).

Дальнейшее снижение рН от 5,0 до 3,0 приводит к возобновлению коагуляционного процесса сначала с образованием электронеутральных непептизирующихся коагулятов во второй области быстрой коагуляции (область V), а затем разновеликих и крупнодисперсных коагулятов (область VI), образующих непептизирующиеся осадки.

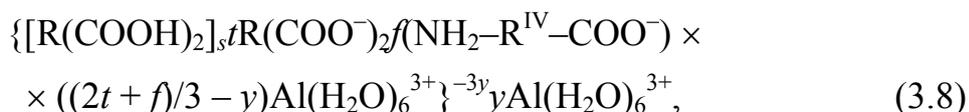
Коагуляты, образовавшиеся в первой области быстрой коагуляции. После добавления к нейтральным (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляным (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) ГМК электролита-коагулятора в количестве, не достаточном для обеспечения коагуляции, образуются коагулюмы (область I). Их ξ -потенциал превышает критическое значение $-\xi_{кр}$.

Структурные единицы дисперсной фазы отрицательно заряженных коагулюмов при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК имеют следующий вид:

– система «нейтральная ГМК – электролит»



– система «высокосмоляная ГМК – электролит»



$$\{[R(COOH)_2]_s t R(COO^-)_2 f(NH_2-R^{IV}-COO^-) \times \\ \times ((t + f/2 - a) Al(H_2O)_5(OH)^{2+})^{-2a} a Al(H_2O)_5(OH)^{2+}, \quad (3.9)$$

$$\{[R(COOH)_2]_s t R(COO^-)_2 f(NH_2-R^{IV}-COO^-) \times \\ \times (2t + f - b) Al(H_2O)_4(OH)_2^+\}^{-b} b Al(H_2O)_4(OH)_2^+. \quad (3.10)$$

Для систем «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит» в выражениях (3.5)–(3.7) и (3.8–3.10) соответственно в фигурных скобках представлено строение коагулюмов.

Видно, что ξ -потенциал коагулюмов является отрицательным и равен $-3z$ для (3.5), $-2m$ для (3.6), $-q$ для (3.7), $-3y$ для (3.8), $-2a$ для (3.9) и $-b$ для (3.10). В адсорбционных слоях коагулюмов находятся ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$. Средний диаметр коагулюмов d_{cp} соизмерим с размерами частиц дисперсной фазы d_0 , содержащихся в исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК.

В дисперсной системе «нейтральная ГМК – электролит» образуются коагулюмы, у которых адсорбционный слой формируется из ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ в количестве $(2n/3 - z)$ (3.5), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ в количестве $(n - m)$ (3.6) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ в количестве $(2p - q)$ (3.7). В диффузном слое находятся ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ в количестве z (3.5), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ в количестве m (3.6) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ в количестве q (3.7).

В системе «высокосмоляная ГМК – электролит» структурные единицы отрицательно заряженных коагулюмов имеют аналогичное строение. Отличие состоит в структуре ядра и количественном содержании ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ в адсорбционном и диффузном слоях.

В табл. 3.4 представлены значения d_{cp} отрицательно заряженных коагулюмов, образовавшихся в области I, 4 и диапазон изменения их ξ -потенциала в зависимости от pH^* дисперсных систем «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит».

Таблица 3.4

Свойства отрицательно заряженных коагулюмов, образовавшихся в области I

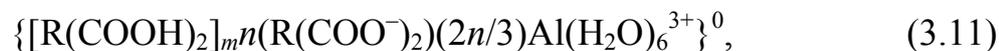
| Диапазон изменения pH^* дисперсной системы | Свойства коагулюмов | |
|---|--|---------------------|
| | Диапазон изменения ξ -потенциала, мВ | $d_{cp} = d_0$, нм |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | |
| От 8,5 до 6,5 | От -73,0 до -20,0 | 190 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | |
| От 8,4 до 7,4 | От -45,6 до -20,0 | 175 |

| Диапазон изменения рН* дисперсной системы | Свойства коагулюмов | |
|--|--|----------------------------|
| | Диапазон изменения ξ -потенциала, мВ | $d_{\text{ср}} = d_0$, нм |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | |
| От 8,2 до 6,6 | От –70,5 до –20,0 | 196 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| От 8,2 до 7,5 | От –25,4 до –15,0 | 180 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| От 8,3 до 7,5 | От –30,8 до –15,0 | 185 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит»</i> | | |
| От 6,9 до 6,5 | От –86,7 до –25,0 | 216 |

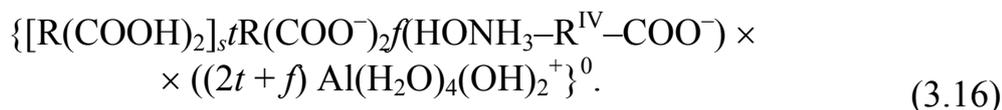
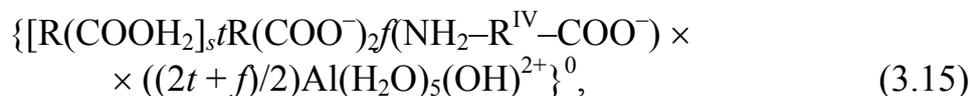
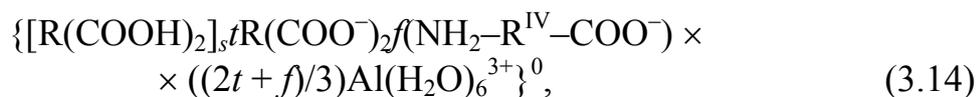
Коагуляция (**область II**) протекает в том случае, когда в дисперсной системе присутствует необходимое количество электролита $R_{\text{эл}}$ с требуемым содержанием в нем ионов-коагуляторов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Образовавшиеся коагулюмы отличаются, как видно из табл. 3.5, структурой ядра, а также видом и количеством противоионов в адсорбционном слое.

Строение структурных единиц коагулюмов, образовавшихся в первой области коагуляции (**область II**) нейтральных и высокосмоляных ГМК, можно представить в общем виде следующим образом:

– система «нейтральная ГМК – электролит»



– система «высокосмоляная ГМК – электролит»



В табл. 3.6 представлены средние размеры коагулятов $d_{\text{ср}}$, образовавшихся в первой области коагуляции (**область II**) нейтральных и высокосмоляных ГМК, и диапазон изменения их ξ -потенциала в зависимости от рН* дисперсной системы.

Таблица 3.5

Строение структурных единиц коагулюмов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК

| Состав ядра | Адсорбционный слой |
|---|---|
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COR}^{\text{III}} \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb}$ | $(2b/3)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COR}^{\text{III}} \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb}$ | $b\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COR}^{\text{III}} \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb}$ | $2b\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COO}^- \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn}$ | $n\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COO}^- \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn}$ | $(3n/2)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COO}^- \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn}$ | $3n\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \quad \\ \text{OOC-R} \quad \text{CH-COO}^- \\ \quad \\ \text{CH-COOR}^{\text{I}} \quad \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd}$ | $(2d/3)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |

| Состав ядра | | Адсорбционный слой |
|--|--|---|
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{bd} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd}$ | | $d\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{bd} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd}$ | | $2d\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} \times t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $((2s + t)/3)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} \times t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $((2s + t)/2)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} \times t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(2s + t)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m \times n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $((2m + n)/3)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m \times n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $((2m + n)/2)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ |

Окончание табл. 3.5

| Состав ядра | Адсорбционный слой |
|---|---|
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \\ \times n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-) \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_m \times$ | $(2m + n)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |
| <p>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sasocell-309 – электролит»</p> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \\ \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-) \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_b \times$ | $((2b + c)/3)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \\ \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-) \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_b \times$ | $((2b + c)/2)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \end{array} \\ \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-) \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \end{array} \right]_b \times$ | $(2b + c)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ |

Таблица 3.6

Свойства коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК (область II)

| рН* дисперсной системы | Свойства коагулятов | |
|--|---------------------|----------------|
| | ξ , мВ | d_{cp} , нм |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | |
| От 6,5 до 6,2 | От –20,0 до +20,0 | От 190 до 1400 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | |
| От 7,4 до 7,2 | От –20,0 до +20,0 | От 175 до 1500 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | |
| От 6,6 до 6,2 | От –20,0 до +20,0 | От 196 до 1050 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| От 7,5 до 7,3 | От –15,0 до +15,0 | От 180 до 600 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| От 7,5 до 7,3 | От –15,0 до +15,0 | От 185 до 550 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит»</i> | | |
| От 6,5 до 6,3 | От –25,0 до +25,0 | От 216 до 1200 |

Структура и элементный состав коагулюмов, образовавшихся при электролитной коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н ($R_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г) в присутствии электролита с рН 1,95 и 4,30 при $R_{эл} = 0,13$, подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлюоресцентного анализа (рис. 3.10 и табл. 3.7). При этом электролит с рН 1,95 содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$, а электролит с рН 4,30 – 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$.

Таблица 3.7

Элементный состав коагулюмов, образовавшихся в дисперсной системе при $R_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г и $R_{эл} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ г, в зависимости от рН раствора электролита

| рН раствора электролита | Элементный состав коагулюмов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные) | | | |
|-------------------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | С | N | O | Al |
| 1,95 | <u>23,03</u> | <u>2,04</u> | <u>28,34</u> | <u>46,59</u> |
| | 31,26 | 2,55 | 33,21 | 32,98 |
| 3,50 | <u>23,05</u> | <u>2,04</u> | <u>26,82</u> | <u>48,09</u> |
| | 31,27 | 2,55 | 28,88 | 37,30 |
| 4,30 | <u>23,07</u> | <u>2,04</u> | <u>24,77</u> | <u>50,12</u> |
| | 31,28 | 2,55 | 27,70 | 38,47 |

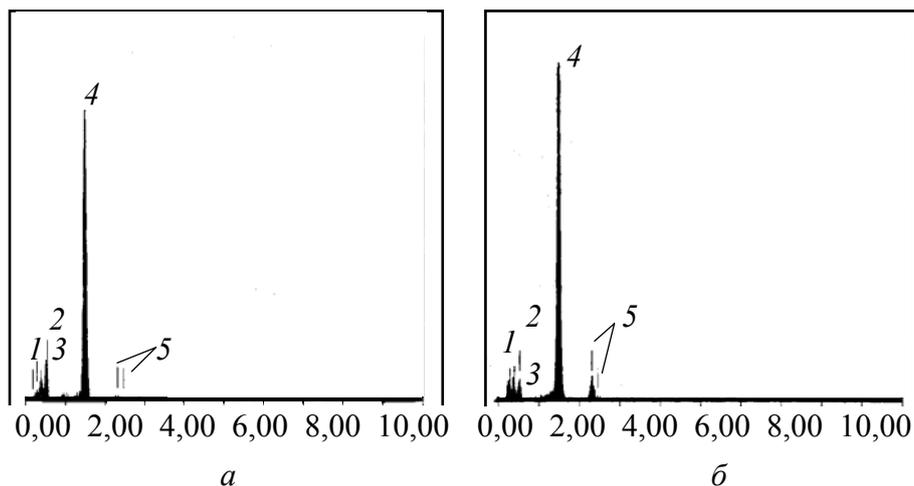


Рис. 3.10. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулюмов, образовавшихся при использовании электролита с рН:
а – 1,95; *б* – 4,30; 1 – С; 2 – N; 3 – O; 4 – Al; 5 – S

Из табл. 3.7 видно, что элементный состав коагулюмов, образовавшихся при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы ГМК с различными формами ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$), отличается содержанием кислорода (O) и алюминия (Al). При этом содержание в коагулюмах углерода (C) и азота (N) остается без изменений. Эти данные подтверждают строение структурных единиц коагулюмов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК и представленных в табл. 3.5.

Состав адсорбционных слоев коагулюмов изменяется за счет того, что в системе присутствует различное количество ионов-коагуляторов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Образовавшиеся коагулюмы имеют одинаковый состав ядра, но отличаются структурой адсорбционного слоя и способностью к агрегированию. Величина ξ -потенциала таких коагулюмов находится в области критических значений и приближается к изоэлектрическому состоянию. Коагуляты, образовавшиеся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, являются электронейтральными. Однако коагуляты, сформированные из коагулюмов, отличаются размерами и, следовательно, способностью к пептизации.

Таким образом, структура ядра коагулюмов зависит от структуры частиц дисперсной фазы исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК, т. е. от способов модификации и степени нейтрализации смоляных кислот канифоли, а также от условий их стабилизации. В состав

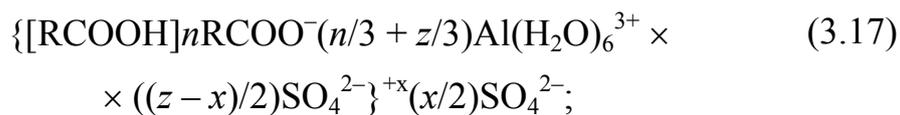
адсорбционного слоя входят катионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$; их содержание зависит от количества добавленного в дисперсную систему электролита и содержания в нем форм ГСА.

Пептизированные частицы. Новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц получают в результате пептизации (дезагрегирования) коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК. Пептизация коагулятов (**область III**) протекает в том случае, если в дисперсной системе присутствуют катионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ в количестве R_{opt} . Пептизированные частицы существуют при строго определенном содержании в системе электролита (**область IV**).

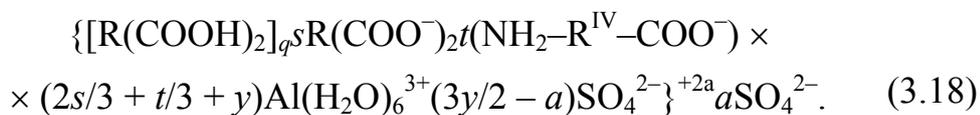
Установлено, что для каждого вида ГМК существует оптимальный диапазон по содержанию в системе электролита R_{opt} , при котором протекает полная пептизация коагулятов и размеры полученных пептизированных частиц $d_{п}$ максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы исходной ГМК d_0 . Выполнение условия $d_{п} \approx d_0$ становится возможным в том случае, когда R_{opt} находится в диапазоне от $R_{п,1}$ до $R_{п,2}$. Структура адсорбционного слоя пептизированных частиц, как видно из табл. 3.8, отличается от структуры адсорбционного слоя коагулюмов (табл. 3.5).

Строение структурных единиц пептизированных частиц, образовавшихся в дисперсных системах «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит», можно представить в общем виде следующим образом:

– система «нейтральная ГМК – электролит»



– система «высокосмоляная ГМК – электролит»



Пептизированные частицы имеют строение, показанное в выражениях (3.17) и (3.18) в фигурных скобках. Они являются положительно заряженными, так как их ξ -потенциал в системе «нейтральная ГМК – электролит» равен $\xi = +x$, а в системе «высокосмоляная ГМК – электролит» $\xi = +2a$. Поэтому в отличие от коагулюмов они, обладая энергией отталкивания, не подвергаются агрегированию.

Таблица 3.8

Строение структурных единиц пептизированных частиц, полученных в результате пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокомолекулярных ГМК

| Состав ядра | Адсорбционный слой |
|--|---|
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{HOOC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_k \left[\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_b$ | $(2b/3 + d)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3d/2 - f)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{HOOC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_n$ | $(n + g)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3g/2 - p)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{HOOC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_d$ | $(2d/3 + k)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3k/2 - q)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «высокомолекулярная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{HOOC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_s \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \\ \text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_t$ | $(2s/3 + t/3 + y)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3y/2 - a)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «высокомолекулярная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_n$ | $(2m/3 + n/3 + z)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3z/2 - b)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «высокомолекулярная гидродисперсия Sasocell-309 – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\ \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_b \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_c$ | $(2b/3 + c/3 + x)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3x/2 - c)\text{SO}_4^{2-}$ |

Из выражения (3.17) видно, что ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, дополнительно входящие в состав адсорбционного слоя в количестве $z/3$, обеспечивают перезарядку частиц до $\xi = +x$. При этом противоионы SO_4^{2-} находятся как в адсорбционном слое в количестве $(z - x)/2$, так и в диффузном слое в количестве $x/2$.

Из выражения (3.18) видно, что ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, дополнительно входящие в состав адсорбционного слоя в количестве y , обеспечивают перезарядку частиц до $\xi = +2a$. При этом противоионы SO_4^{2-} находятся как в адсорбционном слое в количестве $(3y/2 - a)$, так и в диффузном слое в количестве a .

Ядром пептизированных частиц является компактный агрегат, состоящий из свободных смоляных кислот, на поверхности которых располагаются потенциалопределяющие ионы. Последние играют стабилизирующую роль. Потенциалопределяющими ионами являются ионы, полученные в результате частичной нейтрализации смоляных кислот, а также ионы стабилизатора (казеината аммония), вводимые на заключительной стадии приготовления клеевой канифольной композиции.

Процесс пептизации коагулятов начинается и завершается при определенном содержании в системе электролита, обеспечивающем ее pH^* в требуемом диапазоне (табл. 3.9). Пептизированные частицы сохраняют свои свойства при последующем увеличении содержания электролита от $R_{п,1}$ до $R_{п,2}$, что обеспечивает pH^* дисперсной системы в определенном диапазоне (табл. 3.10).

Таблица 3.9

Условия протекания процесса пептизации коагулятов

| Состав дисперсной системы | pH^* дисперсной системы | |
|---|----------------------------|--------------------------------|
| | Начало процесса пептизации | Завершение процесса пептизации |
| «Нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит» | 6,2 | 5,9 |
| «Нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит» | 7,2 | 6,9 |
| «Нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит» | 6,2 | 5,8 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» | 7,3 | 7,2 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит» | 7,3 | 7,2 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит» | 6,3 | 6,0 |

Область существования пептизированных частиц

| Состав дисперсной системы | рН* дисперсной системы при | |
|---|----------------------------|-----------|
| | $R_{П,1}$ | $R_{П,2}$ |
| «Нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит» | 5,9 | 5,6 |
| «Нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит» | 6,9 | 6,5 |
| «Нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит» | 5,8 | 5,2 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» | 7,2 | 6,5 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит» | 7,2 | 6,5 |
| «Высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит» | 6,0 | 5,7 |

В табл. 3.11 приведены размеры $d_{п}$ и ξ -потенциал пептизированных частиц, полученных в результате полной и частичной пептизации коагулятов.

Из табл. 3.11 видно, что при полной пептизации коагулятов пептизированные частицы являются мелкодисперсными и выполняется условие $d_{п} \approx d_0$; их ξ -потенциал находится в пределах от +27 до +37 мВ. При частичной пептизации коагулятов пептизированные частицы имеют размер $d_{п} > d_0$ и их ξ -потенциал не превышает +32 мВ.

Структура пептизированных частиц подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 3.11 и табл. 3.12). Такие частицы получены в системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит» при использовании электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$).

Из табл. 3.12 следует, что элементный состав коагулюмов отличается от элементного состава пептизированных частиц. Особенно заметно это отражается на содержании алюминия (Al) и серы (S). Это можно объяснить тем, что в адсорбционном слое, как видно из табл. 3.8, присутствуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 3.11, подтверждает изменение строения структурной единицы дисперсной фазы пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК.

Свойства пептизированных частиц, полученных в области IV

| Диапазон изменения рН* дисперсной системы | Свойства пептизированных частиц | |
|--|---------------------------------|----------------------------|
| | ξ , мВ | d_p , нм |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | |
| 5,6–5,9 | от +27 до +30 | 190 (полная пептизация) |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | |
| 6,5–6,9 | от +22 до +25 | 500 (частичная пептизация) |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | |
| 5,2–5,8 | от +22 до +25 | 360 (частичная пептизация) |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| 6,5–7,2 | от +30 до +35 | 180 (полная пептизация) |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| 6,5–7,2 | от +32 до +37 | 185 (полная пептизация) |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacosell-309 – электролит»</i> | | |
| 5,7–6,0 | от +28 до +32 | 520(частичная пептизация) |

Таблица 3.12

Элементный состав коагулюмов (область II), образовавшихся в дисперсной системе при $R_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г и $R_{эл} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ г, и пептизированных частиц (область IV)

| Элементный состав (числитель – % мас., знаменатель – % атомные) | | | | |
|---|------|-------|-------|------|
| C | N | O | Al | S |
| <i>Коагулюмы, образовавшиеся в области II</i> | | | | |
| 23,03 | 2,04 | 28,34 | 46,59 | |
| 31,26 | 2,55 | 33,21 | 32,98 | – |
| <i>Пептизированные частицы, полученные в области IV</i> | | | | |
| 20,03 | 2,01 | 27,14 | 48,63 | 2,19 |
| 30,18 | 2,12 | 29,18 | 33,14 | 5,38 |

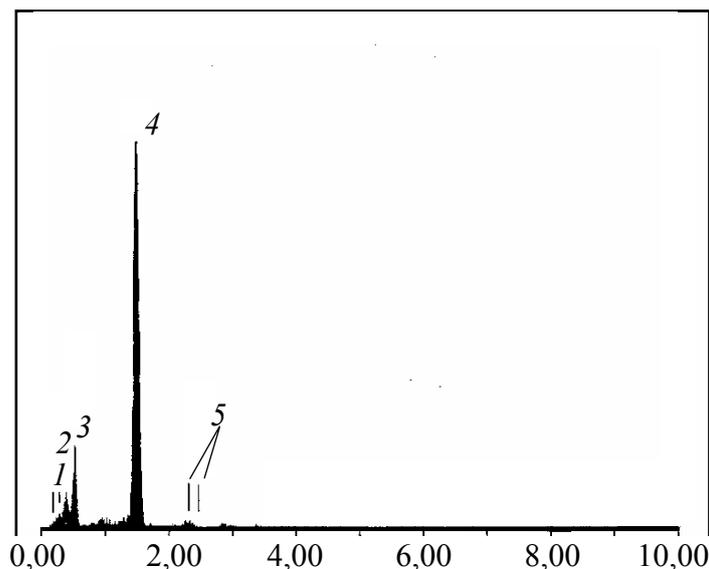


Рис. 3.11. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа пептизированных частиц:
1 – C; 2 – N; 3 – O; 4 – Al; 5 – S

Таким образом, данные о структуре и элементном составе пептизированных частиц, полученных в результате пептизации (дезагрегирования) коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляных (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) ГМК, позволяют сделать следующие основные выводы:

- структура и элементный состав ядра пептизированных частиц зависят от структуры и состава частиц дисперсной фазы исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК;

- адсорбционный слой пептизированных частиц в отличие от коагулюмов дополнительно содержит ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и SO_4^{2-} ; результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа свидетельствуют о том, что по сравнению с коагулюмами у пептизированных частиц содержание алюминия (Al) возрастает от 46,59 до 48,63% мас. (от 32,98 до 33,14% атомных); в составе адсорбционного слоя дополнительно присутствует новый элемент – сера (S) в количестве 2,19% мас. (5,38% атомных), что свидетельствует об участии в этом слое ионов SO_4^{2-} ;

- гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ придают пептизированным частицам положительный ξ -потенциал, что позволит в дальнейшем осуществить их гетероадагуляцию на отрицательно заряженных целлюлозных волокнах при проклейке бумаги и картона

нейтральными и высокосмоляными ГМК в кислой и нейтральной средах соответственно.

Коагуляты, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции. Дальнейшее увеличение содержания электролита $R_{эл}$ в дисперсных системах «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит», в которых присутствуют пептизированные частицы, приводит к постепенному снижению численного значения их заряда. Когда ξ -потенциал становится равным критическому $\xi_{кр}$, коагуляция возобновляется.

Поэтому, как видно из зависимостей $\xi = f(\text{pH}^*)$ и $d_{ср} = f(\text{pH}^*)$ (рис. 3.3–3.8), наблюдается вторая область быстрой коагуляции (**область V**). При этом коагуляты образуются из пептизированных частиц, потерявших агрегативную устойчивость из-за избыточного содержания в системе ионов-коагуляторов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$.

В табл. 3.13 приведено строение структурных единиц дисперсной фазы коагулюмов, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК и находящихся в изоэлектрическом состоянии. Видно, что все эквивалентное количество ионов-коагуляторов SO_4^{2-} находится не в диффузном, а в адсорбционном слое.

Строение структурных единиц коагулюмов, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции (область V) нейтральных и высокосмоляных ГМК и образующих непептизирующиеся коагуляты, можно представить в общем виде следующим образом:

– система «нейтральная ГМК – электролит»



– система «высокосмоляная ГМК – электролит»

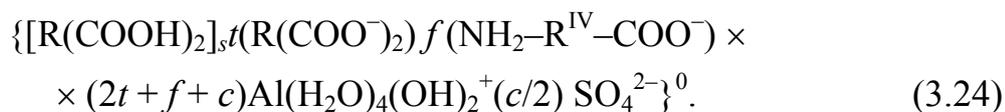
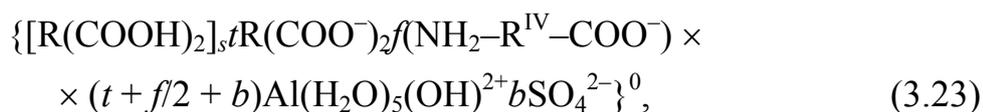
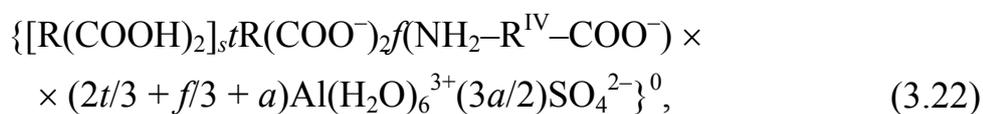


Таблица 3.13

**Строение структурных единиц коагулятивов,
образовавшихся во второй области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК**

| Состав ядра | Адсорбционный слой |
|---|--|
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb} \end{array} \right.$ | $(2b/3 + x)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3x/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb} \end{array} \right.$ | $(b + y)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} y\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{CH-COR}^{\text{III}} \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{kb} \end{array} \right.$ | $(2b + z)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ (z/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn} \end{array} \right.$ | $(n + x)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3x/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn} \end{array} \right.$ | $(3n/2 + y)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} y\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{mn} \end{array} \right.$ | $(3n + z)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ (z/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \quad \text{CH-COOR}^{\text{I}} \\ \quad \\ \text{CH-COOH} \quad \text{CH-COO}^- \\ \left[\begin{array}{c} \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd} \end{array} \right.$ | $(2d/3 + x)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3x/2)\text{SO}_4^{2-}$ |

| Состав ядра | | Адсорбционный слой |
|---|--|--|
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{bd} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd}$ | | $(d+y)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}_y\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{bd} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{bd}$ | | $(2d+z)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}_z\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(2s/3 + t/3 + a)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(3a/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(s + t/2 + b)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}_b\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{HOOC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{HOOC-R} \diagup \end{array} \right]_{as} \left[\begin{array}{c} \text{CH-COOR}^I \\ \\ \text{OOC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_{as} t(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(2s + t + c)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}_c\text{SO}_4^{2-}$ |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f m \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(2m/3 + n/3 + a)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(3a/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f m \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(m + n/2 + b)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}_b\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagdown \\ \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f m \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{R}^{\text{V}}\text{OC-R} \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_m n(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | | $(2m + n + c)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}_c\text{SO}_4^{2-}$ |

Окончание табл. 3.13

| Состав ядра | Адсорбционный слой |
|--|--|
| <p style="text-align: center;"><i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sasocell-309 – электролит»</i></p> $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_x \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | $(2b/3 + c/3 + d)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3d/2)\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_x \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | $(b + c/2 + f)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} f\text{SO}_4^{2-}$ |
| $\left[\begin{array}{c} \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagdown \text{CH-COOH} \\ \\ \text{CH-COOH} \\ \text{R}^{\text{II}}\text{OC-R} \diagup \end{array} \right]_f \left[\begin{array}{c} \text{CH-COO}^- \\ \\ \text{CH-COO}^- \end{array} \right]_x \times c(\text{NH}_2\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-)$ | $(2b + c + p)\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ (p/2)\text{SO}_4^{2-}$ |

Сопоставительный анализ структуры коагулюмов (3.19)–(3.24) свидетельствует о том, что они отличаются не только составом ядра, но и качественным и количественным составом адсорбционного слоя, содержащего $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} .

В табл. 3.14 представлены средние размеры коагулятов d_{cp} , образовавшихся во второй области быстрой коагуляции (**область V**) нейтральных и высокосмоляных ГМК, и диапазон изменения их ξ -потенциала в зависимости от pH^* дисперсной системы.

Таблица 3.14

Свойства коагулятов, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК (область V)

| Диапазон изменения pH^* дисперсной системы | Свойства коагулятов | |
|--|---------------------|---------------|
| | ξ , мВ | d_{cp} , нм |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | |
| От 5,6 до 4,6 | От +20 до нуля | 1 000–1 200 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | |
| От 6,5 до 4,6 | От +20 до нуля | 2 700–2 900 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | |
| От 5,2 до 3,5 | От +20 до нуля | 2 000–2 400 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | |
| От 6,5 до 5,0 | От +15 до нуля | 800–1 100 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | |
| От 6,5 до 5,0 | От +15 до нуля | 700–1 050 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит»</i> | | |
| От 5,7 до 5,0 | От +25 до нуля | 1 900–2 000 |

Структура коагулюмов (область V) подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 3.12 и табл. 3.15).

Видно, что коагуляты содержат в своей структуре углерод (С), кислород (О), алюминий (Al) и серу (S). Однако в их структуре дополнительно присутствует азот (N), так как в составе ядра содержится казеинат аммония $NH_2-R^{IV}-COO^-$, оказывающий стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы высокосмоляных ГМК.

Элементный состав коагулятов отличается, по нашему мнению, по двум основным причинам. Во-первых, ядро коагулятов сформировано из компактных агрегатов и потенциалопределяющих ионов различной структуры. Во-вторых, в состав адсорбционных слоев входит различное количество ионов-коагуляторов.

Коагуляты, образовавшиеся в системе «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит», содержат углерод (24,88/31,86), кислород (27,00/27,01), алюминий (45,12/35,08) и серу (3,00/6,05).

Таблица 3.15

Влияние вида ГМК на состав коагулятов, полученных в результате агрегирования пептизированных частиц в присутствии электролита с рН 4,30 (содержит 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$)

| Вид ГМК | Характер пептизации коагулятов | Диапазон изменения ξ -потенциала пептизированных частиц, мВ | Размер пептизированных частиц d_p , нм | Размер коагулятов d_k , нм | Элементный состав коагулятов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные) | | | | |
|--|--------------------------------|---|--|------------------------------|--|--------------|----------------|----------------|--------------|
| | | | | | C | N | O | Al | S |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | Полная | От +27,0 до +30,0 | 190 | 1 000–1 200 | 24,88 31,86 | – | 27,00 27,01 | 45,12 35,08 | 3,00 6,05 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм) | Частичная | От +22,0 до +25,4 | 500 | 2 700–2 900 | 27,46 33,67 | – | 25,04 26,17 | 45,00 34,57 | 2,50 5,59 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| ЖМ ($d_0 = 196$ нм) | Частичная | От +22,0 до +25,8 | 360 | 2 000–2 400 | 28,64 36,48 | – | 24,18 26,00 | 44,75 32,15 | 2,43 5,37 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | Полная | От +30,0 до +35,0 | 180 | 800–1 100 | 20,94 30,72 | 2,01 2,13 | 26,91 27,94 | 47,32 33,06 | 2,82 6,15 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм) | Полная | От +32,0 до +37,0 | 185 | 700–1 050 | 19,18 21,14 | 3,15 3,78 | 27,82 28,14 | 45,14 39,80 | 4,71 7,14 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| Sacocell-309 ($d_0 = 216$ нм) | Частичная | От +28,0 до +32,0 | 520 | 1 900–2 000 | 20,90 26,40 | 2,75 2,84 | 27,05 27,08 | 46,15 37,14 | 3,15 6,54 |

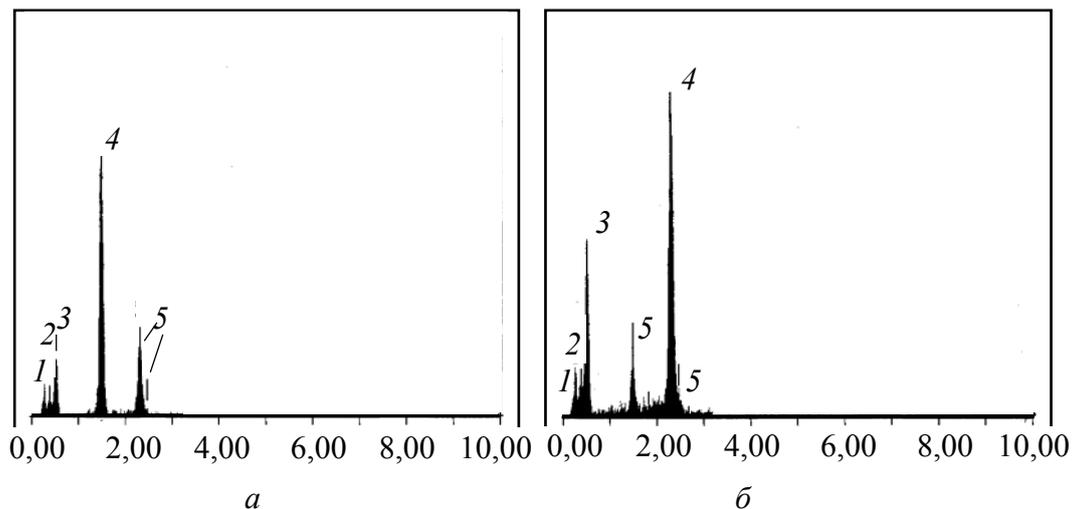


Рис. 3.12. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулятов, образовавшихся при использовании электролита с рН 4,30 и $R_{эл} = 12,18$, в дисперсных системах: а – «ТМ – электролит»; б – «ТМВС-2Н – электролит»; 1 – С; 2 – N; 3 – O; 4 – Al; 5 – S

Коагуляты, образовавшиеся в системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит», содержат углерод (20,94/30,72), азот (2,01/2,13), кислород (26,91/27,94), алюминий (47,32/33,06) и серу (2,82/5,15).

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 3.15, позволяет сделать два важных вывода.

Во-первых, содержание ионов серы и кислорода в составе пептизированных частиц зависит от природы ГМК.

Во-вторых, размеры коагулятов $d_{к,1}$, сформированных из изменивших структуру пептизированных частиц, полученных при полной пептизации коагулятов (выполняется условие $d_{п} \approx d_0$), меньше размеров коагулятов $d_{к,2}$, образовавшихся в результате агрегирования изменивших структуру пептизированных частиц, полученных при частичной пептизации коагулятов (выполняется условие $d_{п} > d_0$). Получено, что $d_{к,1}$ находится в пределах 1000–1200 нм для гидродисперсии ТМ, 800–1100 нм – для ТМВС-2Н и 700–1050 нм – для ТМАС-3Н, в то время как $d_{к,2}$ повышается до 2700–2900 нм для гидродисперсии ТМВС-2, 2000–2400 нм – для ЖМ и 1900–2000 нм – для Sacocell-309.

Таким образом, данные о структуре и элементном составе непептизирующихся коагулятов, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции (область V) в дисперсных системах «нейтральная

ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит», позволяют сделать следующие выводы:

– избыточное содержание электролита в дисперсных системах, содержащих пептизированные частицы, приводит к изменению структуры и, следовательно, элементного состава последних, что сопровождается их агрегированием и протеканием коагуляционного процесса во второй области коагуляции;

– чем выше ξ -потенциал пептизированных частиц, тем больше содержится ионов SO_4^{2-} в составе адсорбционного слоя коагулятов, образовавшихся из изменивших структуру пептизированных частиц;

– коагуляты формируются из коагулюмов, имеющих ξ -потенциал в области критических значений;

– при увеличении содержания электролита в дисперсной системе «нейтральная ГМК – электролит», содержащих частицы дисперсной фазы ТМ, ТМВС-2 и ЖМ, численные значения ξ -потенциала уменьшаются от +20,0 мВ до 0;

– в дисперсной системе «высокосмоляная ГМК – электролит» значения ξ -потенциала коагулюмов существенно зависят от структуры частиц дисперсной фазы гидродисперсий и снижаются от +15,0 мВ до 0 для гидродисперсий ТМВС-2Н и ТМАС-3Н и от +25,0 мВ до 0 для Sacocell-309;

– размер коагулятов находится в пределах 1000–2400 нм в системе «нейтральная ГМК – электролит» и в пределах 870–2000 нм в системе «высокосмоляная ГМК – электролит».

3.3. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии катионных полиэлектролитов

На рис. 3.13 представлены зависимости влияния содержания катионного полиэлектролита ППЭС $R_{\text{ППЭС}}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК на ξ -потенциал (рис. 3.13, *a*) и размер $d_{\text{ср}}$ (рис. 3.13, *б*) коагулятов (область I), находящихся во взвешенном состоянии, и коагулятов (область II), образовавших осадок в дисперсных системах «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС» и «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС».

Из рис. 3.13 видно, что процесс коагуляции начинается при введении в дисперсную систему незначительного количества полиэлектролита ППЭС несмотря на то, что значения ξ -потенциала еще не достигли критического значения, равного $\xi_{\text{кр}} = -15,0$ мВ для

рис. 3.13, *а* и $\xi_{кр} = -25,0$ мВ для рис. 3.13, *б*, которое необходимо для осуществления коагуляции по «нейтрализационному» механизму.

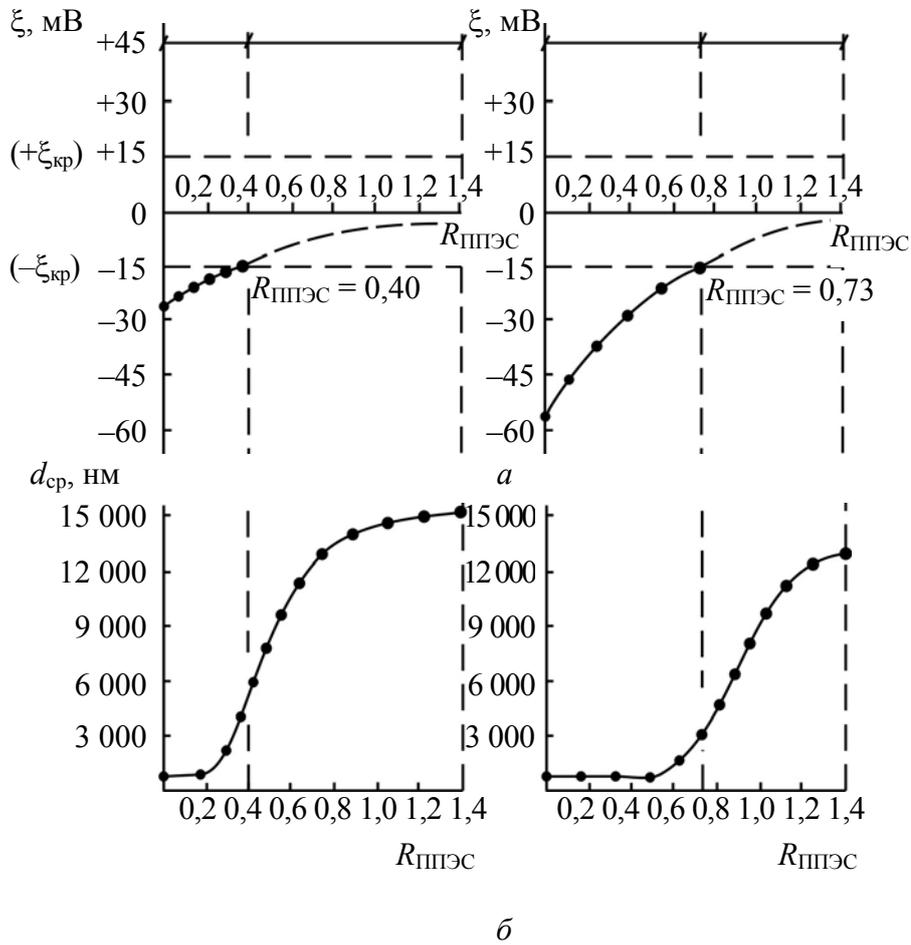


Рис. 3.13. Зависимости:
а – $\xi = f(R_{ППЭС})$; *б* – $d_{ср} = f(R_{ППЭС})$

Интенсивность процесса коагуляции в дисперсной системе «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС» ниже, чем в системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС». Это связано, по нашему мнению, с величиной заряда исходных частиц дисперсной фазы, присутствующих в нейтральных и высокосмоляных гидродисперсиях. Так, например, в 0,02%-ной высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н содержатся отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы, имеющие заряд $\xi = -25,4$ мВ и размер $d_0 = 180$ нм, в то время как в нейтральной гидродисперсии ТМ присутствуют частицы дисперсной фазы, имеющие заряд $\xi = -73,0$ мВ и размер $d_0 = 190$ нм.

Область существования коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии, для дисперсной системы «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС» меньше, чем для системы «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС». Содержание полиэлектролита ППЭС $R_{\text{ППЭС}}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, не должно превышать 0,40 и 0,75 для первой и второй дисперсных систем соответственно. Это свидетельствует о том, что наряду с «мостичным» механизмом значительный вклад в процесс коагуляции вносит «нейтрализационный» механизм.

На рис. 3.14 представлены микрофотографии коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии (*а*), и коагулятов, образовавших осадок (*б*). Они получены в результате коллоидно-химического взаимодействия частиц дисперсной фазы высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н со слабоосновным катионным полиэлектролитом ППЭС. Содержание ППЭС в дисперсной системе «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС» составляло $R_{\text{ППЭС}} = 0,45$ (рис. 3.14, *а*) и $R_{\text{ППЭС}} = 1,30$ (рис. 3.14, *б*).

Из рис. 3.14 видно, что при $R_{\text{ППЭС}} = 0,45$ (*а*) образуются коагуляты, имеющие размер 5000–6000 нм и находящиеся во взвешенном состоянии. Размеры агломератов, полученных при $R_{\text{ППЭС}} = 1,30$ (*б*) и входящих в состав осадков, превышают 13 000 нм. Это находится в соответствии с полученными нами данными о том, что в осадке находятся коагуляты, представляющие собой первичные частицы от 25 до 35 порядка. Следует отметить, что средний диаметр частиц дисперсной фазы исходной гидродисперсии ТМВС-2Н составляет 180 нм.

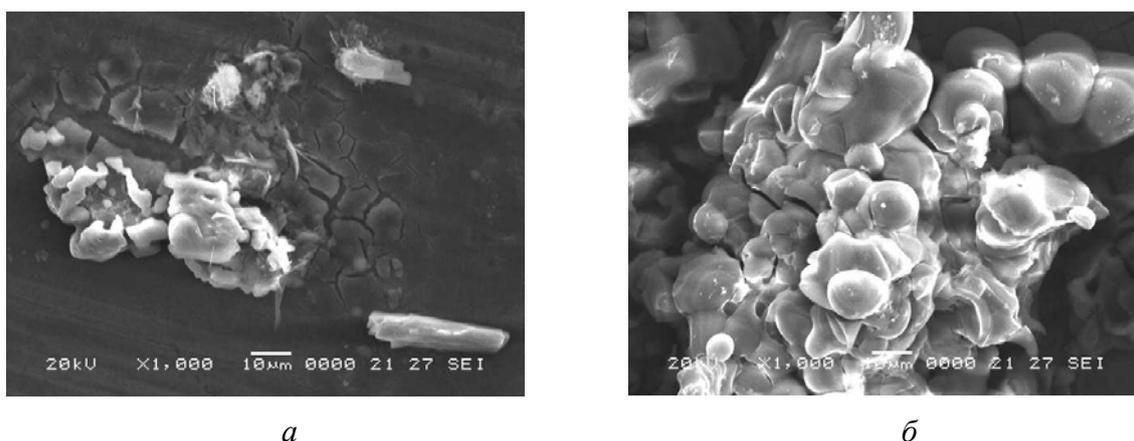


Рис. 3.14. Микрофотографии:
а – коагулятов, полученных при $R_{\text{ППЭС}} = 0,45$ и находящихся во взвешенном состоянии; *б* – коагулятов, полученных при $R_{\text{ППЭС}} = 1,30$ и образовавших осадок

Аналогичные данные получены нами при использовании катионного полиэлектролита СА МХ ДМАПА в дисперсных системах «нейтральная ГМК – катионный полиэлектролит» и «высокосмоляная ГМК – катионный полиэлектролит». Отличие состоит в том, что содержание СА МХ ДМАПА снижается на 30–40% по сравнению с содержанием ППЭС, а размеры коагулятов, образовавшихся в областях I и II, повышаются до 8000 и 20 000 нм соответственно.

Характерной особенностью образования осадков в области II является то, что содержание катионного полиэлектролита во всех случаях должно превышать 1,3 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК.

Сопоставительный анализ представленных данных позволяет сделать вывод о том, что процесс коагуляции отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК под действием катионных полиэлектролитов протекает одновременно по двум механизмам («нейтрализационному» и «мостичному») независимо от величины ξ -потенциала частиц дисперсной фазы ГМК. Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

- в дисперсных системах «нейтральная ГМК – катионный полиэлектролит» и «высокосмоляная ГМК – катионный полиэлектролит» сначала формируются коагуляты (область I), находящиеся во взвешенном состоянии, а после дальнейшего их агрегирования – коагуляты (область II), образующие осадок;

- в дисперсной системе «нейтральная ГМК – катионный полиэлектролит» в области I при $R_{ППЭС} \leq 0,75$ образуются коагуляты ($\xi \leq -20,0$ мВ и $d \leq 4000$ нм), а затем из них в области II при $R_{ППЭС} > 1,30$ формируются осадки ($\xi = 0$ и $d \geq 16 000$ нм);

- в дисперсной системе «высокосмоляная ГМК – катионный полиэлектролит» в области I при $R_{ППЭС} \leq 0,40$ образуются коагуляты ($\xi \leq -15,0$ мВ и $d \leq 6000$ нм), а затем из них в области II при $R_{ППЭС} > 0,80$ формируются осадки ($\xi = 0$ и $d \geq 15 000$ нм);

- чем меньше заряд частиц дисперсной фазы исходных нейтральных и высокосмоляных ГМК, тем при меньшем расходе катионного полиэлектролита в системе «ГМК – катионный полиэлектролит» образуются как коагуляты (область I), находящиеся во взвешенном состоянии, так и коагуляты (область II), образующие гомоскоагулировавшие осадки.

В табл. 3.16 представлены данные о структуре и свойствах коагулятов, полученных в области II и образовавших осадки в дисперсных системах «нейтральная ГМК – катионный полиэлектролит» и «высокосмоляная ГМК – катионный полиэлектролит».

Таблица 3.16

Элементный состав коагулятов, образовавшихся в результате коллоидно-химического взаимодействия частиц дисперсной фазы ГМК с макромолекулами катионных полиэлектролитов ППЭС и СА МХ ДМАПА

| Элементный состав коагулятов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные) | | | |
|--|-------------|--------------|--------------|
| С | N | O | Cl |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС»</i> | | | |
| <u>48,14</u> | <u>2,00</u> | <u>39,72</u> | <u>10,14</u> |
| 48,70 | 3,18 | 36,06 | 12,06 |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – СА МХ ДМАПА»</i> | | | |
| <u>45,16</u> | <u>2,12</u> | <u>40,54</u> | <u>12,18</u> |
| 42,75 | 4,34 | 38,78 | 14,13 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС»</i> | | | |
| <u>53,23</u> | <u>4,14</u> | <u>38,35</u> | <u>4,28</u> |
| 54,40 | 4,65 | 34,95 | 5,00 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – СА МХ ДМАПА»</i> | | | |
| <u>50,07</u> | <u>4,35</u> | <u>40,24</u> | <u>5,34</u> |
| 52,06 | 4,78 | 36,98 | 6,18 |

Исследуемые дисперсные системы содержали $4,0 \cdot 10^{-3}$ г дисперсной фазы ГМК, $5,2 \cdot 10^{-3}$ г катионного полиэлектролита и 40,0 г дисперсионной среды, роль которой выполняла вода. При этом они отличались структурой частиц дисперсной фазы ГМК и катионных полиэлектролитов.

Следует обратить внимание на следующие отличительные особенности элементного состава в исходных ГМК и катионных полиэлектролитах по содержанию азота (N) и хлора (Cl): во-первых, частицы дисперсной фазы исходной нейтральной гидродисперсии ТМ не содержат N и Cl, а частицы дисперсной фазы высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н не содержат Cl; во-вторых, в состав макроионов катионных полиэлектролитов ППЭС и СА МХ ДМАПА входят N и Cl.

Из табл. 3.16 видно, что коагуляты, образовавшиеся в дисперсных системах «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС» и «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС», содержат N в количестве 2,00 и 4,14% мас. (3,18 и 4,65% атомных) и Cl в количестве 10,14 и 4,28% мас. (12,06 и 5,00% атомных) соответственно.

Однако коагуляты, образовавшиеся в дисперсных системах «нейтральная гидродисперсия ТМ – СА МХ ДМАПА» и «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – СА МХ ДМАПА», содержат N в количестве 2,12 и 4,35% мас. (4,34 и 4,78% атомных) и Cl в количестве 12,18 и 5,34% мас. (14,13 и 5,34% атомных) соответственно.

Таким образом, элементный состав коагулятов, образовавшихся в дисперсных системах «нейтральная ГМК – катионный полиэлектролит» и «высокосмоляная ГМК – катионный полиэлектролит», незначительно отличается по содержанию углерода (С) и кислорода (О), в то время как по содержанию азота (N) и хлора (Cl) это различие является существенным. Основной причиной изменения элементного состава коагулятов по содержанию N и Cl является, по нашему мнению, отличие в элементном составе исходных частиц, содержащихся в нейтральных и высокосмоляных ГМК, и различие в количестве макроионов катионных полиэлектролитов ППЭС и СА МХ ДМАПА, принимающих участие в процессе образования коагулятов при одном и том же содержании полиэлектролитов в дисперсных системах. Коагуляты сформированы из 25–30 коагулюмов и более и имеют размер от 6000 до 15 000 нм и выше; поэтому они не пептизируются.

3.4. Структура и свойства проклеивающих комплексов, образовавшихся в присутствии электролита и катионного полиэлектролита

На рис. 3.15 представлены зависимости $\xi = f(R_{эл})$ и $\xi = f(R_{ППЭС})$ для дисперсных систем, полученных при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы нейтральной гидродисперсии ТМ с электролитом и макроионами слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС. Видно, что заряд проклеивающих комплексов, представляющих собой коагулюмы, коагуляты или пептизированные частицы, зависит от состава дисперсных систем и содержания присутствующих в них ионов-коагуляторов и ионов-пептизаторов. Поэтому по характеру коллоидно-химических взаимодействий, протекающих в дисперсных системах «ТМ – электролит» (рис. 3.15, а), «ТМ – ППЭС» (рис. 3.15, б), «ТМ – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,07$)» (рис. 3.15, в) и «ТМ – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,90$)» (рис. 3.15, г), можно выделить три основные характерные области:

I – область существования коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии;

II – область существования пептизированных частиц;

III – область существования коагулятов, образовавших крупнодисперсные осадки.

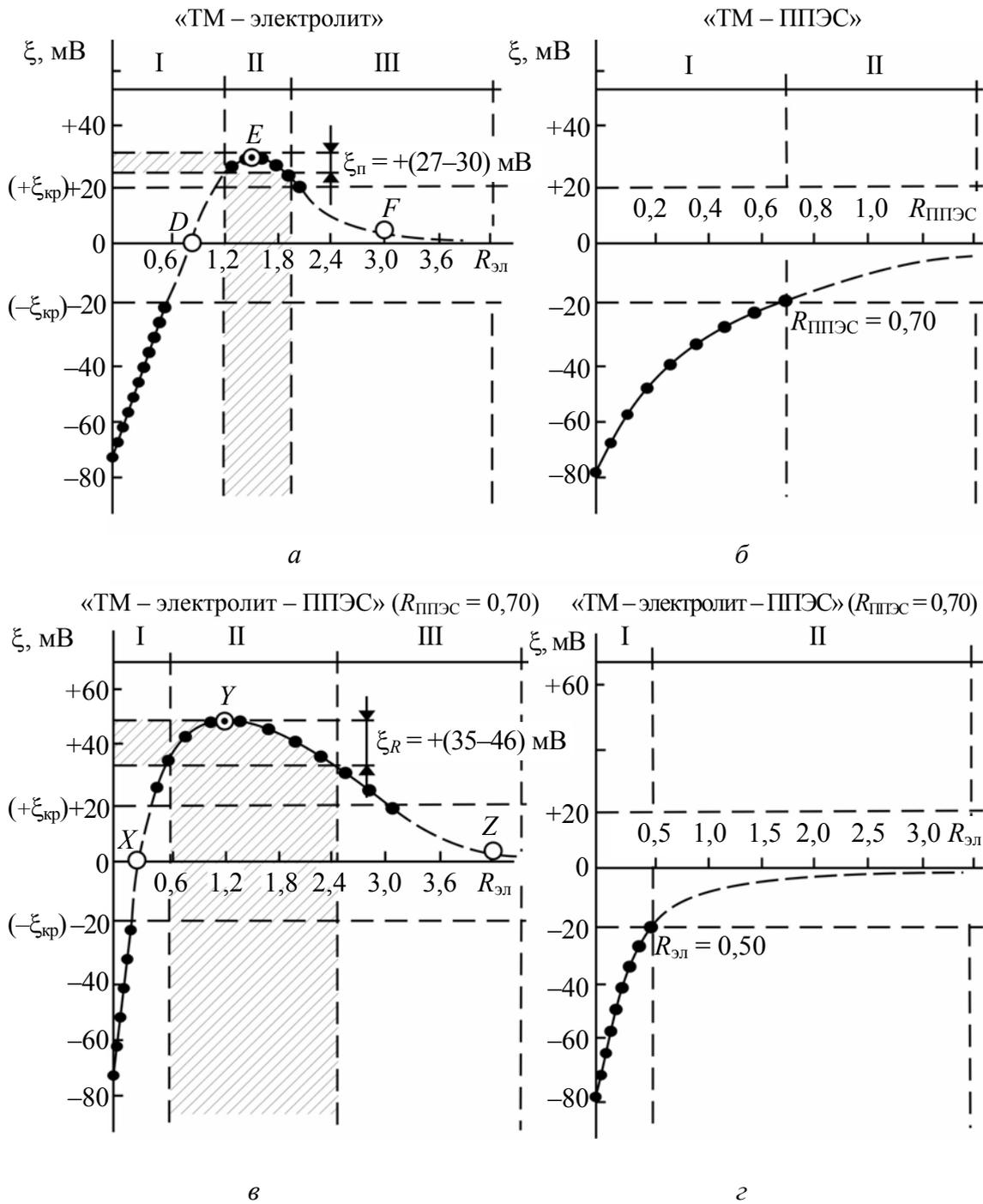


Рис. 3.15. Зависимости влияния $R_{эл}$ и $R_{ППЭС}$ на ξ -потенциал проклеивающих комплексов при использовании нейтральной гидродисперсии ТМ

Аналогичные зависимости $\xi = f(R_{эл})$ (рис. 3.16, *а*, *б* и *г*) и $\xi = f(R_{ППЭС})$ (рис. 3.16, *б*) наблюдаются для дисперсных систем, отличающихся структурой частиц дисперсной фазы исходной ГМК и условиями коагуляции и пептизации. В данном случае частицы дисперсной фазы высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н участвовали в коллоидно-химических взаимодействиях с положительно заряженными формами ГСА, введенными с раствором электролита, и макроионами катионного полиэлектролита ППЭС. Видно, что ППЭС проявляет коагулирующее действие (рис. 3.16, *б*, *г*) или участвует в процессе пептизации коагулятов (рис. 3.16, *а* и *в*).

Заряд образовавшихся коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц зависит от содержания в системе электролита $R_{эл}$ и полиэлектролита ППЭС $R_{ППЭС}$. Об этом свидетельствуют зависимости, полученные для таких дисперсных систем, как «ТМВС-2Н – электролит» (рис. 3.16, *а*), «ТМВС-2Н – ППЭС» (рис. 3.16, *б*), «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)» (рис. 3.16, *в*) и «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,27$)» (рис. 3.16, *г*).

Сопоставительный анализ полученных зависимостей для указанных дисперсных систем подтверждает существование вышеуказанных трех характерных областей.

Из рис. 3.15, *а* видно, что коллоидно-химические взаимодействия, протекающие в дисперсной системе «ТМ – электролит», приводят сначала к образованию коагулятов (*область I*), находящихся во взвешенном состоянии. В этом случае содержание электролита $R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, составляет $R_{эл} < 1,0$.

Установлено, что дальнейшее увеличение $R_{эл}$ от 1,0 до 1,2 приводит к дезагрегированию коагулятов с образованием положительно заряженных пептизированных частиц, для которых ξ -потенциал составляет +27,0 мВ. Последние сохраняют свои размеры ($d_{п} \approx d_0$) в области II (область существования пептизированных частиц) при содержании в системе электролита в количестве $1,20 \leq R_{эл} \leq 1,90$; при этом их заряд находится в пределах от +27,0 до +30,0 мВ. Однако последующее добавление электролита в такую систему в количестве $R_{эл} > 1,90$ приводит к образованию коагулятов (*область III*), формирующих разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться.

В дисперсной системе «ТМ – ППЭС» (рис. 3.15, *б*) существует только две области, в которых сначала при увеличении $R_{ППЭС}$ до 0,70 образуются коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, а затем при дальнейшем повышении $R_{ППЭС}$ от 0,70 до 1,40 формируются коагуляты (*область II*), образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться.

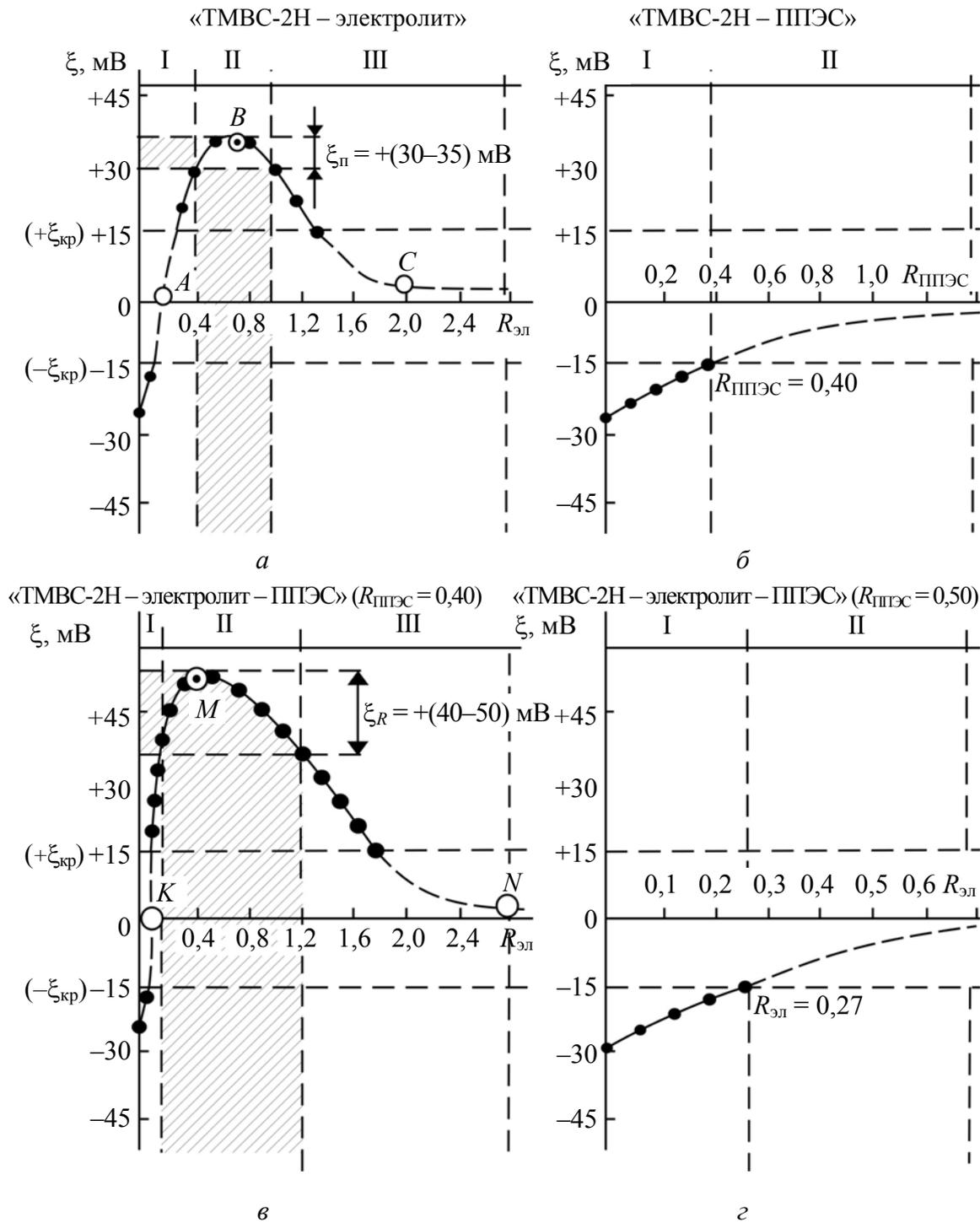


Рис. 3.16. Зависимости влияния $R_{эл}$ и $R_{ППЭС}$ на ξ -потенциал проклеивающих комплексов при использовании высокосмоляной гидродисперсии TMBC-2H

Следует обратить внимание на то, что при $R_{\text{ППЭС}} \leq 0,70$ процесс коагуляции не протекает и в дисперсной системе присутствуют мелкодисперсные коагуломы, имеющие отрицательный заряд в диапазоне от $-78,0$ до $-20,0$ мВ.

В дисперсной системе «ТМ – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,07$)» (рис. 3.15, в) существует три области, отличающиеся характером протекающих коллоидно-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы нейтральной гидродисперсии, катионами электролита и макроионами слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС и, следовательно, структурой и свойствами образовавшихся проклеивающих комплексов. В этой системе могут присутствовать как коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, так и пептизированные частицы (*область II*) или коагуляты (*область III*), образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться. Для управления процессом образования указанных проклеивающих комплексов в дисперсной системе должно присутствовать необходимое количество электролита: $0,15 \leq R_{\text{эл}} \leq 0,42$ в области I, $0,58 \leq R_{\text{эл}} \leq 2,47$ в области II и $R_{\text{эл}} > 2,47$ в области III.

Однако в отличие от дисперсной системы «ТМ – электролит» в системе «ТМ – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,07$)» дополнительно содержится полиэлектролит ППЭС в количестве $R_{\text{ППЭС}} = 0,07$. Это положительно отражается не только на свойствах пептизированных частиц, но и на допустимом диапазоне изменения $R_{\text{эл}}$, при котором гарантируется существование пептизированных частиц (*область II*).

Следует обратить особое внимание на установленные нами два очень важных положительных факта, подчеркивающих необходимость дополнительного присутствия ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,07$) в области существования пептизированных частиц (*область II*):

- ξ -потенциал повышается от $+27,0$ до $+46,0$ мВ;
- допустимый диапазон изменения $R_{\text{эл}}$ становится шире и смещается не только в сторону увеличения $R_{\text{эл}}$, но и значительного его снижения; дополнительное введение ППЭС в систему в количестве $R_{\text{ППЭС}} = 0,07$ обеспечивает существование пептизированных частиц в достаточно широкой области $0,58 \leq R_{\text{эл}} \leq 2,47$ (применяется ППЭС) вместо области $1,20 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,90$ (ППЭС не используется).

В дисперсной системе «ТМ – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,90$)» (рис. 3.15, г) существует только две области, в которых при увеличении $R_{\text{эл}}$ до $0,50$ сначала образуются коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, а затем при повышении $R_{\text{эл}}$ от $0,50$ до $1,40$ формируются коагуляты (*область II*), образующие разновеликие и

крупнодисперсные осадки. Следует обратить внимание на то, что $R_{\text{ППЭС}} = 0,90$ (рис. 3.15, б) приводит к коагуляции этой ГМК, поэтому дополнительное введение в данную систему полиэлектролита ППЭС в количестве $R_{\text{ППЭС}} > 0,90$ (рис. 3.15, з) является нецелесообразным, так как процесс коагуляции только усиливается.

Из рис. 3.16, а видно, что коллоидно-химические взаимодействия, протекающие в дисперсной системе «ТМВС-2Н – электролит», приводят сначала к образованию коагулятов (*область I*), находящихся во взвешенном состоянии; в этом случае $R_{\text{эл}} < 0,20$. Дальнейшее увеличение $R_{\text{эл}}$ от 0,20 до 0,40 приводит к дезагрегированию коагулятов с образованием положительно заряженных пептизированных частиц, для которых ξ -потенциал составляет +30,0 мВ. Последние сохраняют свои размеры ($d_{\text{п}} \approx d_0$) в *области II* (область существования пептизированных частиц) при $0,40 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,00$; при этом их заряд находится в пределах от +30,0 до +35,0 мВ. Однако последующее добавление электролита в такую дисперсную систему, когда $R_{\text{эл}} > 1,00$, приводит к образованию коагулятов (*область III*), формирующих разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться.

В дисперсной системе «ТМВС-2Н – ППЭС» (рис. 3.16, б) существует только две области, в которых при увеличении $R_{\text{ППЭС}}$ до 0,40 сначала образуются коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, а затем при повышении $R_{\text{ППЭС}}$ от 0,40 до 1,40 формируются коагуляты (*область II*), образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки.

В системе «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,04$)» (рис. 3.16, в) существует три области, отличающиеся характером протекающих коллоидно-химических взаимодействий между частицами дисперсной фазы высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, катионами электролита и макроионами катионного полиэлектролита ППЭС и, следовательно, структурой и свойствами образовавшихся проклеивающих комплексов. В этой дисперсной системе могут присутствовать как коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, так и пептизированные частицы (*область II*) или коагуляты (*область III*), образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться. Для управления процессом образования указанных проклеивающих комплексов в системе должно присутствовать необходимое количество электролита: $0,002 \leq R_{\text{эл}} \leq 0,006$ в области I, $0,01 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,10$ в *области II* и $R_{\text{эл}} > 1,10$ в *области III*.

Однако в отличие от дисперсной системы «ТМВС-2Н – электролит» в системе «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,04$)»

дополнительно содержится полиэлектролит ППЭС в количестве $R_{\text{ППЭС}} = 0,04$. Это положительно отражается не только на свойствах пептизированных частиц, но и на допустимом диапазоне изменения $R_{\text{эл}}$, при котором гарантировано существование пептизированных частиц (*область II*).

Следует обратить особое внимание на установленные нами два очень важных положительных факта, подчеркивающих необходимость дополнительного присутствия ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,04$) в области существования пептизированных частиц (*область II*):

- ξ -потенциал повышается от +35,0 до +50,0 мВ;
- допустимый диапазон изменения $R_{\text{эл}}$ становится шире и смещается не только в сторону увеличения $R_{\text{эл}}$, но и значительного его снижения; дополнительное введение ППЭС в количестве $R_{\text{ППЭС}} = 0,04$ гарантирует существование в дисперсной системе пептизированных частиц в области $0,01 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,10$ (применяется ППЭС) вместо области $0,40 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,00$ (ППЭС не используется).

В системе «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС ($R_{\text{ППЭС}} = 0,50$)» (рис. 3.16, *з*) существует только две области, в которых при увеличении $R_{\text{эл}}$ до 0,27 сначала образуются коагуляты (*область I*), находящиеся во взвешенном состоянии, а затем при повышении $R_{\text{эл}}$ от 0,27 до 0,70 и более формируются коагуляты (*область II*), образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться. Следует обратить внимание на то, что $R_{\text{ППЭС}} = 0,50$ (рис. 3.16, *б*) приводит к коагуляции этой высокосмоляной ГМК, поэтому дополнительное введение в данную дисперсную систему полиэлектролита ППЭС в количестве $R_{\text{ППЭС}} = 0,50$ (рис. 3.16, *з*) является нецелесообразным, так как процесс коагуляции только усиливается.

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 3.15 и 3.16, свидетельствуют о целесообразности дополнительного использования слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС не только для повышения ξ -потенциала пептизированных частиц, но и для расширения допустимого диапазона изменения содержания в дисперсной системе электролита $R_{\text{эл}}$ в области существования устойчивых пептизированных частиц.

Дополнительное присутствие в дисперсной системе катионного полиэлектролита ППЭС в незначительном количестве, находящемся в диапазоне 0,04–0,07 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, как видно из табл. 3.17, позволяет уменьшить содержание в дисперсной системе электролита $R_{\text{эл}}$ на 30–50%. Это имеет важное практическое значение.

Таблица 3.17

Влияние электролита $R_{эл}$ и катионного полиэлектролита ШЭС $R_{пэс}$ на процессы коагуляции и пептизации и ξ -потенциал пептизированных частиц при использовании гидродисперсий ТМ и ТМВС-2Н

| $R_{эл}$ | ξ -потенциал пептизированных частиц, мВ | | |
|----------|---|---|--|
| | Нейтральная гидродисперсия ТМ $R_{пэс} = 0$ | $R_{пэс} = 0,07$ | Высокомолекулярная гидродисперсия ТМВС-2Н $R_{пэс} = 0$ |
| 0,01 | Область устойчивости отрицательно заряженных коагулюмов | Область устойчивости отрицательно заряженных коагулюмов | Область устойчивости отрицательно заряженных коагулюмов |
| 0,02 | | | |
| 0,03 | | | |
| 0,04 | | | |
| 0,05 | | | |
| 0,06 | | | |
| 0,07 | | | |
| 0,08 | | | |
| 0,09 | | | |
| 0,10 | | | |
| 0,20 | Коагуляция (первая область быстрой коагуляции) | Коагуляция (первая область быстрой коагуляции) | Пептизация коагулятов +40 |
| 0,25 | | | |
| 0,30 | | | |
| 0,35 | | | |
| 0,40 | | | |
| 0,50 | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +43 |
| 0,60 | | | |
| 0,70 | | | |
| 0,80 | Коагуляция (первая область быстрой коагуляции) | Пептизация коагулятов | +45 |
| 1,00 | | | |
| 1,10 | | | |
| 1,15 | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +47 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +49 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +50 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +50 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +48 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +46 |
| | | | |
| | Пептизация коагулятов | Пептизация коагулятов | +42 |
| | | | |

| $R_{эл}$ | ξ-потенциал пептизированных частиц, мВ | | |
|----------|--|---|---|
| | Нейтральная гидродисперсия ТМ | Высокомолярная гидродисперсия ТМВС-2Н | |
| | $R_{ппэс} = 0$ +27 | $R_{ппэс} = 0,07$ +46 | $R_{ппэс} = 0,04$ +40 |
| 1,20 | +28 | +46 | Коагуляция (вторая область быстрой коагуляции) |
| 1,30 | +29 | +46 | |
| 1,40 | +30 | +45 | |
| 1,50 | +30 | +44 | |
| 1,60 | +29 | +43 | |
| 1,70 | +28 | +41 | |
| 1,80 | +27 | +39 | |
| 1,90 | | +38 | |
| 2,00 | | +38 | |
| 2,10 | | +37 | |
| 2,20 | Коагуляция (вторая область быстрой коагуляции) | +36 | Область коагуляции, сопровождающаяся седиментацией коагулятов |
| 2,30 | | +35 | |
| 2,40 | | | |
| 2,50 | | | |
| 2,70 | Коагуляция (вторая область быстрой коагуляции) | | |
| 3,00 | | | |
| 3,20 | Область коагуляции, сопровождающаяся седиментацией коагулятов | | |
| 3,50 | | | |
| 3,80 | | | |
| 4,00 | | Область коагуляции, сопровождающаяся седиментацией коагулятов | |
| 4,20 | | | |

Установлено (рис. 3.17 и табл. 3.17), что слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС, содержащийся в дисперсных системах «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит – ППЭС» ($R_{\text{ППЭС}} = 0,07$) и «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит – ППЭС» ($R_{\text{ППЭС}} = 0,04$), не участвует в коагуляции. Это подтверждается отсутствием хлора (Cl) в структуре пептизированных частиц (табл. 3.18).

Полученные данные свидетельствуют о практической целесообразности использования катионного полиэлектролита ППЭС для пептизации коагулятов с целью получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Далее приведены особенности образования пептизирующихся и непептизирующихся коагулятов, а также условия обеспечения пептизации коагулятов и получения из них пептизированных частиц.

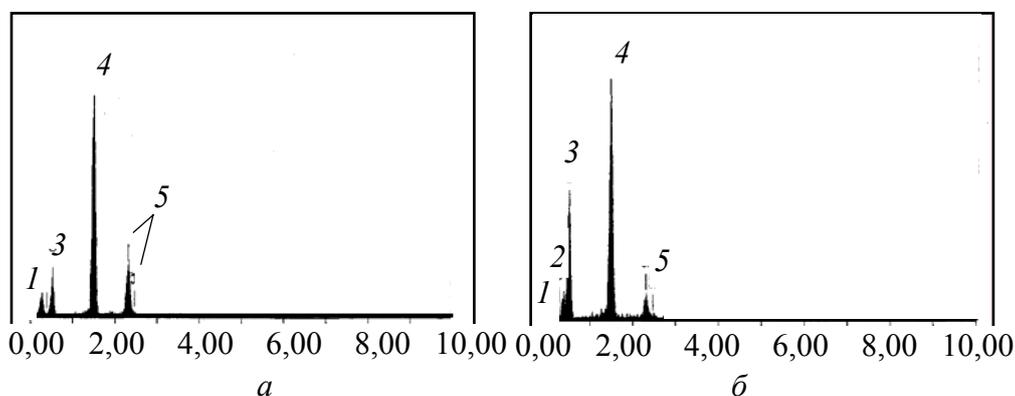


Рис. 3.17. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа пептизированных частиц в дисперсных системах: а – «ТМ – электролит – ППЭС»; б – «ТМВС-2Н – электролит – ППЭС»; 1 – С; 2 – N; 3 – O; 4 – Al; 5 – S

Область устойчивости отрицательно заряженных коагулятов в дисперсной системе «ГМК – электролит» соответствует повышенному содержанию электролита $R_{\text{эл}}$, чем в системе «ГМК – электролит – ППЭС».

Коагуляция (первая область быстрой коагуляции) протекает с образованием пептизирующихся коагулятов. Однако дополнительное введение в систему полиэлектролита ППЭС способствует снижению диапазона $R_{\text{эл}}$, обеспечивающему коагуляцию, в сторону меньших значений.

Пептизация коагулятов протекает при строго определенном содержании в системе электролита и катионного полиэлектролита.

**Элементный состав и ξ -потенциал пептизированных частиц и коагулятов
в зависимости от состава дисперсных систем при $R_0 = 1,00$**

| Вид проклеивающих комплексов | Состав дисперсных систем, мас. ч. | | ξ -потенциал, мВ | Элементный состав (числитель – % мас., знаменатель – % атомные) | | | | | |
|--|-----------------------------------|------------|----------------------|---|-------|------|-------|------|-------|
| | $R_{эл}$ | $R_{ППЭС}$ | | C | O | N | Al | S | Cl |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит – ППЭС»</i> | | | | | | | | | |
| Пептизированные частицы | 1,20 | 0,07 | +46,0 | 25,28 | 39,14 | – | 34,31 | 1,27 | – |
| | | | | 32,73 | 27,28 | | 37,71 | 2,28 | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| Пептизированные частицы | 1,50 | – | +30,0 | 24,88 | 27,00 | – | 45,12 | 3,00 | – |
| | | | | 32,16 | 27,01 | | 35,08 | 5,75 | |
| <i>Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – ППЭС»</i> | | | | | | | | | |
| Коагуляты | – | 0,80 | около нуля | 48,14 | 39,72 | 2,00 | – | – | 10,14 |
| | | | | 48,70 | 36,06 | 3,18 | | | 12,06 |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит – ППЭС»</i> | | | | | | | | | |
| Пептизированные частицы | 0,60 | 0,04 | +50,0 | 20,60 | 28,17 | 2,00 | 47,15 | 2,08 | – |
| | | | | 29,70 | 30,14 | 2,06 | 32,16 | 5,94 | |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»</i> | | | | | | | | | |
| Пептизированные частицы | 1,00 | – | +35,0 | 20,94 | 26,91 | 2,01 | 47,32 | 2,82 | – |
| | | | | 30,72 | 27,94 | 2,12 | 33,06 | 6,16 | |
| <i>Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ППЭС»</i> | | | | | | | | | |
| Коагуляты | – | 0,60 | около нуля | 53,23 | 38,35 | 4,14 | – | – | 4,28 |
| | | | | 54,40 | 34,95 | 4,65 | | | 6,00 |

Область существования устойчивых пептизированных частиц соответствует определенному содержанию в дисперсных системах электролита и катионного полиэлектролита. Установлено, что дополнительное введение в дисперсные системы «нейтральная ГМК – электролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит» катионного полиэлектролита в количестве $R_{ППЭС} = 0,07$ и $R_{ППЭС} = 0,04$ соответственно позволяет не только повысить ξ -потенциал пептизированных частиц, но и сделать эту область шире, что имеет важное практическое значение.

Коагуляция (вторая область быстрой коагуляции) протекает с образованием коагулятов, не способных пептизироваться.

Область коагуляции, сопровождающаяся седиментацией коагулятов и образованием осадков, существует для дисперсных систем, содержащих как нейтральные, так и высокосмоляные ГМК. Отличие состоит в содержании электролита $R_{эл}$ и присутствующих ионов-коагуляторов в каждой конкретной системе. Такие осадки являются разновеликими и крупнодисперсными и не способны пептизироваться.

Установленные закономерности влияния электролита и катионных полиэлектролитов на свойства коагулятов и пептизированных частиц позволяют сделать следующие основные выводы:

– сильноосновные катионные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА, присутствующие в дисперсной системе даже в незначительном количестве, участвуют в коагуляционном процессе, что приводит к повышению степени агрегирования коагулюмов и получению непептизирующихся коагулятов;

– слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС, дополнительно введенный в дисперсную систему в количестве 0,04–0,07 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, не принимает участия в коагуляционном процессе, а наоборот, способствует пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГМК;

– пептизированные частицы, полученные в присутствии катионного полиэлектролита ППЭС, являются мелкодисперсными ($d_{п} \approx d_0$) и в отличие от коагулятов имеют положительный ξ -потенциал, который повышается от +30 до +46 мВ при проклейке бумаги и картона в кислой среде с использованием нейтральных ГМК и от +35 до +50 мВ при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с использованием высокосмоляных ГМК;

– в дисперсной системе, дополнительно содержащей катионный полиэлектролит ППЭС, область существования устойчивых мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц становится шире и смещается не только в сторону увеличения

содержания электролита $R_{эл}$, но и значительного его снижения, достигающего 30–50%, что имеет важное практическое значение.

Таким образом, полученные нами данные о структуре и свойствах пептизированных частиц, образовавшихся в системах «нейтральная ГМК – электролит – полиэлектролит» и «высокосмоляная ГМК – электролит – полиэлектролит». Установлено, что полиэлектролит ППЭС пептизирует коагуляты и повышает ξ -потенциал пептизированных частиц от +30 до +46 мВ в системе «нейтральная ГМК – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,07$)» и от +35 до +50 мВ в системе «высокосмоляная ГМК – электролит – ППЭС ($R_{ППЭС} = 0,04$)».

3.5. Особенности коллоидно-химических взаимодействий компонентов при проклейке бумаги и картона в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции

В настоящее время проблема управления свойствами проклеивающих комплексов оставалась нерешенной. Основной причиной, на наш взгляд, являлось отсутствие закономерностей изменения их свойств при коагуляции гидродисперсий немодифицированной (ГНК) и модифицированной (ГМК) канифолей и данных об обеспечении пептизации образовавшихся коагулятов.

Однако впервые установленные нами закономерности, представленные на рис. 3.3–3.8, свидетельствуют о том, что в зависимости от коллоидно-химических свойств нейтральных и высокосмоляных ГМК и содержания в дисперсной системе электролита могут присутствовать проклеивающие комплексы в виде отрицательно заряженных коагулюмов (область I), коагулятов (области II и V) и пептизированных частиц (область IV). Кроме того, при определенных условиях могут одновременно присутствовать коагуляты и пептизированные частицы (область III), а также коагуляты (область VI), находящиеся во взвешенном состоянии или гомоскоагулировавшие осадки.

Поэтому свойства проклеивающих комплексов оказывают, по нашему мнению, заметное влияние на эффективность процесса канифольной проклейки бумаги и картона, который может протекать в режимах гомокоагуляции, гетероадагуляции либо в промежуточном режиме.

К перспективным способам повышения качества клееных видов бумаги и картона при одновременном снижении удельных расходных норм ГМК и электролита относится способ, основанный на пептизации электронейтральных коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции ГМК, с последующим получением

из них новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Особый научный и практический интерес представляют закономерности изменения ξ -потенциала и размеров проклеивающих комплексов $d_{\text{ср}}$, образовавшихся при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК с положительно заряженными формами ГСА, введенными в дисперсную систему с электролитом в количестве $R_{\text{эл}}$ (рис. 3.18). При этом важное значение имеет pH^* дисперсной системы (рис. 3.19).

Обратим особое внимание на следующие области:

– область I – область существования отрицательно заряженных коагулюмов;

– область II – область коагуляции (первая область быстрой коагуляции);

– область III – область пептизации коагулятов;

– область IV – область устойчивости пептизированных частиц;

– область V – область коагуляции (вторая область быстрой коагуляции);

– область VI – область коагуляции, сопровождающаяся образованием коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии или их седиментацией с получением разновеликих и крупнодисперсных осадков, не способных пептизироваться.

Область существования отрицательно заряженных коагулюмов (область I) существует при увеличении содержания электролита $R_{\text{эл}}$ до определенных значений, равных $R_{\text{м},1}$. Значения ξ -потенциала коагулюмов снижаются от $-\xi_0$ до $-\xi_{\text{кр}}$, приближаясь к критической области, в которой протекает коагуляционный процесс. При этом pH^* дисперсной системы, как видно из рис. 3.19, снижается от значений A до значений B . Однако размер коагулюмов, как видно из рис. 3.18 и 3.19, не изменяется и выполняется условие $d_{\text{ср}} \approx d_0$. Коагуляционный процесс отсутствует.

Область коагуляции (первая область) (область II) существует при увеличении содержания электролита $R_{\text{эл}}$ от $R_{\text{м},1}$ до $R_{\text{б},1}$ (рис. 3.18). Значения ξ -потенциала коагулюмов находятся в критической области. При этом числовые значения pH^* дисперсной системы уменьшаются от B до C (рис. 3.19). Образовавшиеся коагулюмы агрегируются и формируют коагуляты размером $d_{\text{к},1}$ (рис. 3.18). Коагуляционный процесс завершается в том случае, если в системе присутствует электролит в количестве $R_{\text{б},1}$ (рис. 3.18). При этом ξ -потенциал коагулюмов находится в области критических значений.

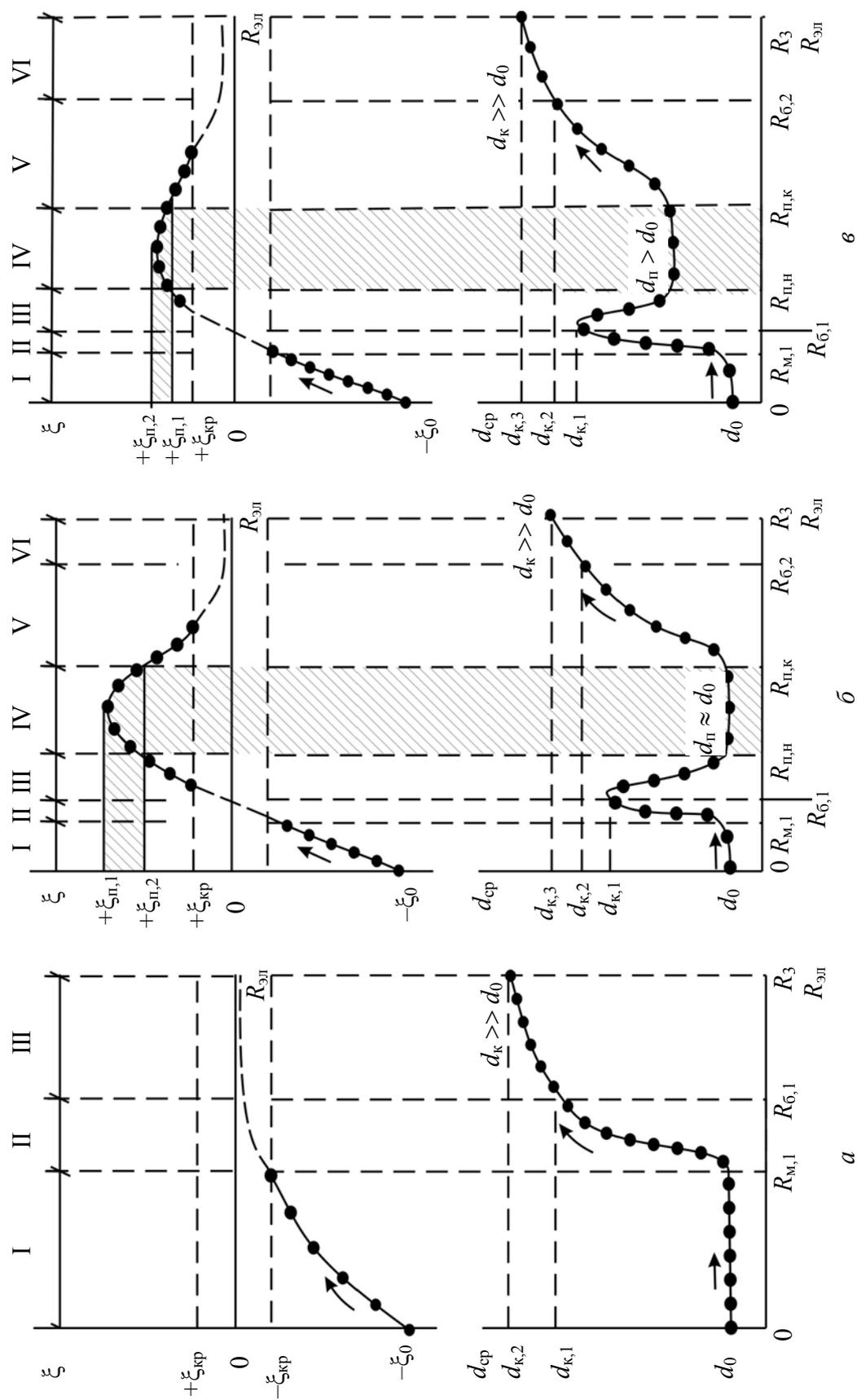


Рис. 3.18. Закономерности $\xi = f(\ln R_{эл})$ и $d_{ср} = f(\ln R_{эл})$ для дисперсных систем:
а – «ГНК-электролит»; *б* и *в* – «ГМК – электролит»

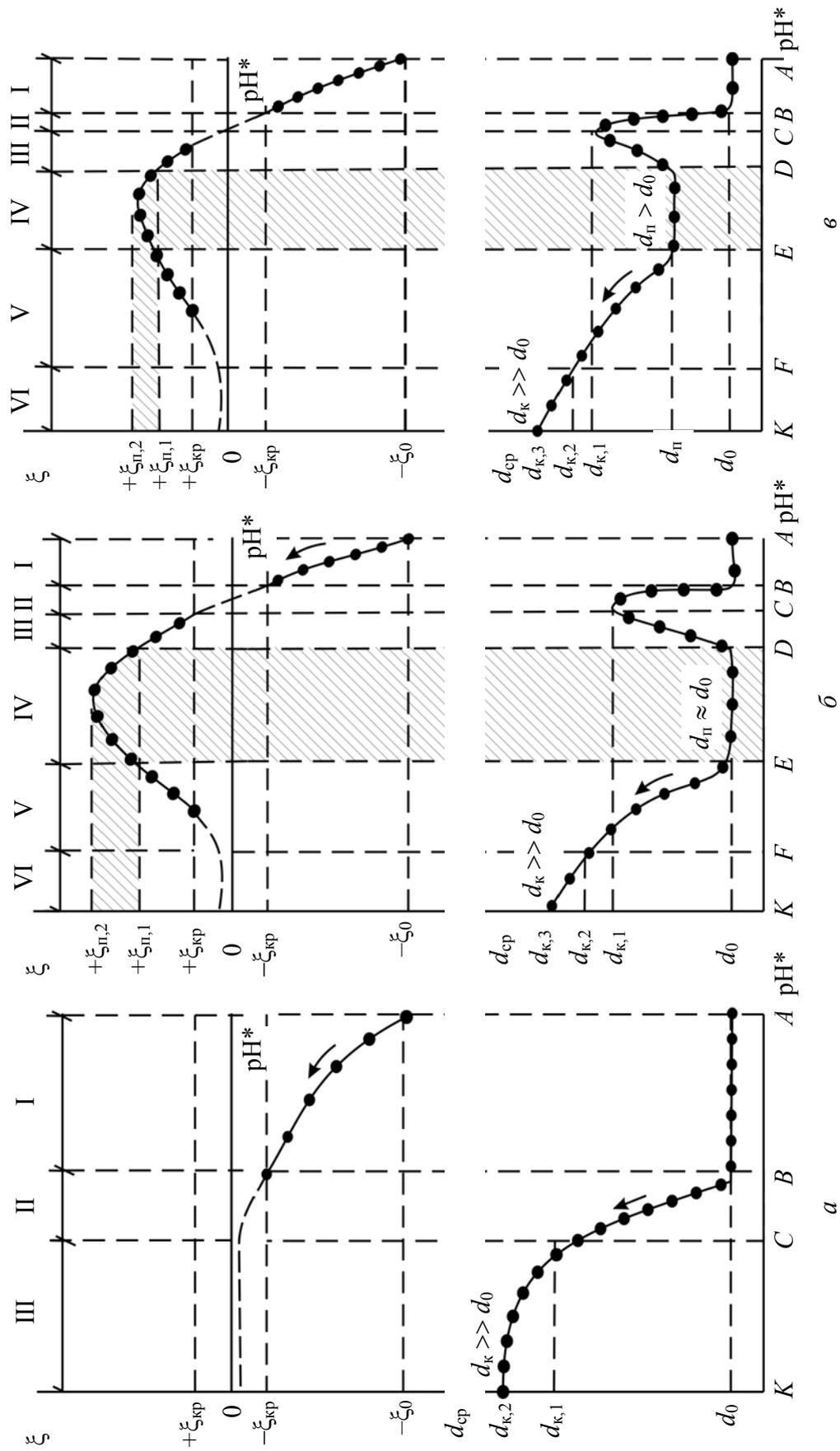


Рис. 3.19. Закономерности $\xi = f(\text{pH}^*)$ и $d_{\text{кр}} = f(\text{pH}^*)$ для дисперсных систем:
 а - «ГНК-электролит»; б и в - «ГМК - электролит»

Однако нами впервые обнаружены принципиальные отличия, относящиеся к размерам коагулятов $d_{к,1}$ и их способности пептизироваться. Коагуляты, образовавшиеся в первой области быстрой коагуляции ГМК, являются крупнодисперсными. Поэтому они не способны равномерно распределяться и прочно адсорбироваться на поверхности волокон. Следствием этого является, на наш взгляд, проведение процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гомокоагуляции.

Область пептизации коагулятов (область III) существует при строго определенном содержании электролита $R_{эл}$ и pH^* дисперсной системы. Процесс пептизации начинается при дальнейшем увеличении содержания электролита $R_{эл}$ в системе от $R_{б,1}$ до определенных значений и завершается при $R_{эл} = R_{п,н}$ (рис. 3.18). В начале процесса пептизации в дисперсной системе присутствуют одновременно коагуляты и пептизированные частицы, а после завершения процесса пептизации – только пептизированные частицы. При этом pH^* дисперсной системы уменьшается от значений C до значений D (рис. 3.19), а ξ -потенциал образовавшихся проклеивающих комплексов постепенно повышается от $+\xi_{кр}$ до $+\xi_{п,1}$. После завершения процесса пептизации образуются положительно заряженные пептизированные частицы, имеющие заряд, равный $+\xi_{п,1}$, и размер $d_{п}$. Однако процесс пептизации коагулятов, как впервые установлено нами, может протекать полностью (рис. 3.19, б) или частично (рис. 3.19, в).

При полной пептизации коагулятов размер пептизированных частиц $d_{п}$ максимально приближается к размеру частиц дисперсной фазы исходной ГМК d_0 , т. е. выполняется условие $d_{п} \approx d_0$.

При частичной пептизации коагулятов размер пептизированных частиц $d_{п}$ превышает размер частиц дисперсной фазы исходной ГМК d_0 ; поэтому $d_{п} > d_0$.

Следовательно, проклеивающие комплексы, полученные в области частичной пептизации коагулятов, состоят из не полностью дезагрегированных коагулятов и пептизированных частиц. Следствием этого является частичный перевод процесса канифольной проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции. Поэтому можно ожидать, что процесс проклейки будет протекать в промежуточном режиме.

Однако после полного завершения процесса пептизации коагулятов можно получить мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы с повышенными адгезионными свойствами по отношению к целлюлозным волокнам.

Область устойчивости пептизированных частиц (область IV) существует в дисперсных системах «ГМК – электролит» и «ГМК – электролит – катионный полиэлектролит», содержащих пептизированные частицы размером $d_{п} \approx d_0$ и $d_{п} > d_0$. Размеры пептизированных частиц не изменяются при дальнейшем увеличении, например содержания электролита $R_{эл}$ в системе от $R_{п,н}$ до $R_{п,к}$ (рис. 3.18), при этом рН* системы уменьшается от значений D до значений E (рис. 3.19), а их ξ -потенциал пептизированных частиц повышается от $+\xi_{п,1}$ до $+\xi_{п,2}$ (рис. 3.18 и 3.19). Следует обратить внимание на численные значения ξ -потенциала пептизированных частиц, полученных в результате полной и частичной пептизации коагулятов.

Нами впервые установлено, что пептизированные частицы, полученные *при полной пептизации коагулятов* и имеющие размер $d_{п} \approx d_0$, имеют более высокий ξ -потенциал, чем у пептизированных частиц, полученных при частичной пептизации коагулятов и имеющих размер $d_{п} > d_0$.

Повышенный положительный заряд пептизированных частиц, полученных при полной пептизации коагулятов, увеличивает силы отталкивания и предотвращает их агрегирование. Поэтому они остаются мелкодисперсными ($d_{п} \approx d_0$) и обладают повышенными адгезионными свойствами по отношению к отрицательно заряженным целлюлозным волокнам, что способствует протеканию процесса канифольной проклейки в режиме гетероадагуляции.

К недостаткам частичной пептизации коагулятов относится то, что образовавшиеся пептизированные частицы имеют размер $d_{п} > d_0$. Это, по нашему мнению, позволит только частично сместить процесс канифольной проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции.

К достоинствам полной пептизации коагулятов относится то, что полученные мелкодисперсные ($d_{п} \approx d_0$) и положительно заряженные пептизированные частицы (проклеивающие комплексы) должны равномерно распределяться и прочно адсорбироваться на поверхности отрицательно заряженных волокон преимущественно за счет электростатических сил, что будет способствовать организации процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции.

Область коагуляции (вторая область быстрой коагуляции) (область V) отсутствует в дисперсной системе «ГМК – электролит» и существует в системах «ГМК – электролит» и «ГМК – электролит – катионный полиэлектролит». В последних двух случаях происходит агрегирование пептизированных частиц, изменивших свою структуру

и свойства из-за избыточного содержания электролита $R_{эл}$, количество которого увеличивается от $R_{п,к}$ до $R_{б,2}$ (рис. 3.18, б и в). При этом pH^* дисперсной системы снижается от значений E до значений F (рис. 3.19, б и в), а размеры образовавшихся коагулятов возрастают до $d_{к,2}$. Их ξ -потенциал уменьшается от $+\xi_{кр}$ до нуля, что усиливает агрегирование проклеивающих комплексов и объясняет протекание процесса электролитной коагуляции во второй области.

Следует обратить внимание на размеры коагулятов $d_{к,2}$, образовавшихся в системе «ГМК – электролит» после завершения коагуляционного процесса в двух случаях, отличающихся размерами пептизированных частиц $d_{п}$ перед их агрегированием в этой области. Из рис. 3.18 и 3.19 видно, что при полной пептизации коагулятов выполняется условие $d_{п} \approx d_0$, а при частичной их пептизации – $d_{п} > d_0$.

Область коагуляции (область VI), как видно из рисунков 3.18 и 3.19, сопровождается образованием коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии или их седиментацией с получением разновеликих и крупнодисперсных осадков, не способных пептизироваться. Коагуляты имеют размер $d_{к,3}$, значительно превышающий размер пептизированных частиц $d_{п}$, и являются электронейтральными. Это объясняется существенными изменениями адсорбционных слоев коагулюмов из-за избыточного содержания электролита $R_{эл}$, введенного в дисперсную систему и возрастающего от $R_{б,2}$ до R_3 (рис. 3.18). Эта область является нежелательной с практической точки зрения, так как применение разновеликих и крупнодисперсных коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии или образующих гомоскоагулировавшие осадки, способствует протеканию процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гомокоагуляции.

Таким образом, установленные нами закономерности изменения ξ -потенциала и размеров проклеивающих комплексов в зависимости от содержания электролита и катионного полиэлектролита и pH^* дисперсной системы позволяют сделать следующие основные выводы:

– в зависимости от состава дисперсной системы в каждой конкретной из обнаруженных нами шести областях присутствуют проклеивающие комплексы, отличающиеся структурой, величиной ξ -потенциала и размерами. Установлено, что они могут представлять собой отрицательно заряженные коагулюмы (область I), коагуляты (области II и V) и мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы (область IV). Кроме того, при определенных условиях в дисперсной системе могут присутствовать частично пептизированные коагуляты и пептизированные частицы (область III), а

также коагуляты (область VI), находящиеся во взвешенном состоянии или образующие разновеликие и крупнодисперсные осадки, не способные пептизироваться;

– коагуляты, образовавшиеся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, при определенных условиях способны пептизироваться с образованием новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Последние должны, по нашему мнению, обладать высокими адгезионными свойствами. Поэтому после равномерного распределения и прочной фиксации их на поверхности волокон можно гарантировать осуществление процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

Выводы по главе 3

1. Определена область критических значений ξ -потенциала, позволяющая управлять процессами электролитной коагуляции и пептизации при проклейке бумаги и картона. Установлено, что ξ -потенциал коагулятов, образовавшихся во второй области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, находится в диапазоне от -20 до $+20$ мВ и от -15 до $+15$ мВ соответственно [2, 12, 186, 237].

2. Установленные закономерности влияния электролита и катионных полиэлектролитов на структуру, элементный состав, дисперсность и ξ -потенциал коагулятов и пептизированных частиц позволяют обеспечить оперативность управления процессом канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц [235–241].

3. Показано, что структура пептизированных частиц отличается от структуры коагулятов содержанием в адсорбционном и диффузном слоях $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ и SO_4^{2-} . При использовании нейтральных ГМК пептизированные частицы имеют строение $\{[\text{RCOOH}]_m n \text{R}(\text{COO}^-)_2 (2n + z) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} ((z - x)/2) \text{SO}_4^{2-}\}^{+x} (x/2) \text{SO}_4^{2-}$, а при использовании высокосмоляных ГМК – $\{[\text{R}(\text{COOH})_2]_q s \text{R}(\text{COO}^-)_2 \times t (\text{NH}_2 - \text{R}^{\text{IV}} - \text{COO}^-) ((2s + t + y)/3) \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} (3y/2 - a) \text{SO}_4^{2-}\}^{+2a} a \text{SO}_4^{2-}$ [235].

4. Установлено, что слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС пептизирует коагуляты и повышает ξ -потенциал пептизированных частиц от $+30$ до $+46$ мВ при проклейке бумаги и картона нейтральными и от $+35$ до $+50$ мВ при проклейке высокосмоляными ГМК [188, 240, 241].

4. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ КАНИФОЛЬНОЙ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДАХ

4.1. Роль процесса гетероадагуляции в технологии клееных видов бумаги и картона

Существующая технология канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах с использованием нейтральных и высокосмоляных ГМК соответственно основана на невысокой адгезии крупнодисперсных и электронейтральных проклеивающих комплексов (коагуляты или гомоскоагулировавшие осадки) на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме *гомоскоагуляции*.

Невысокие адгезионные свойства коагулятов и гомоскоагулировавших осадков приводят к тому, что степень удержания их в структуре бумаги и картона не превышает 68%. Поэтому для достижения требуемой степени проклейки бумаги и картона, как правило, увеличивают расходы нейтральных и высокосмоляных ГМК на 30–40% и коагулянта в 1,5–4,0 раза. Это, с одной стороны, увеличивает затраты на проклейку, что повышает себестоимость бумаги и картона, и, с другой стороны, дестабилизирует их прочность и специальные свойства, что диктует необходимость применения вспомогательных химических добавок, к числу которых относятся катионные полиэлектролиты [74–86].

Катионные полиэлектролиты в проклеенной бумажной массе могут проявлять следующие свойства:

- коагулирующее действие на ГМК;
- пептизирующее действие на образовавшиеся коагуляты;
- флокулирующее действие на проклеенную бумажную массу.

В первом случае происходит снижение гидрофобности бумаги и картона [74–80], а во втором случае – ее повышение и снижение затрат на проклейку [112]. В третьем случае присутствие катионных полиэлектролитов в дисперсной системе уменьшает потери волокнистого сырья на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины [81–86]. Поэтому роль катионных полиэлектролитов в технологии клееных видов бумаги и картона может оказаться положительной или отрицательной в зависимости от их доминирующего влияния на характер протекающих процессов коагуляции, пептизации и флокуляции.

Разработанная технология канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах базируется на *гетероадагуляции* пептизированных частиц, образовавшихся в результате дезагрегирования коагулятов в присутствии гексаакваалюминиевых ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС. Результаты проведенных нами исследований опубликованы в работах [2, 9, 11, 12, 22, 23, 45, 163, 184, 185, 188, 194, 243–247].

Поэтому центральной проблемой при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах является, по нашему мнению, обеспечение *гетероадагуляции* пептизированных частиц на поверхности целлюлозных волокон. При таком режиме проклейки происходит равномерное распределение на волокнах проклеивающих комплексов, роль которых выполняют мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы. Расположение таких частиц на целлюлозных волокнах монослоем, с одной стороны, повышает адгезионные свойства и, с другой стороны, способствует повышению степени удержания их в структуре бумаги и картона до 92% и более. Следствием этого является увеличение гидрофобности бумаги и картона и максимальное сохранение межволоконных сил связей, что позволяет уменьшить расходы ГМК и электролита. При этом обеспечивается требуемая степень гидрофобности и максимально сохраняется первоначальная прочность бумаги и картона.

Ниже приведены результаты проведенных нами исследований, направленных на разработку технологического режима обеспечения гетероадагуляции пептизированных частиц при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Для этого решены следующие основные задачи:

- исследовано влияние вида и свойств проклеивающих комплексов на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона в зависимости от режимов проклейки волокнистой суспензии;
- изучено влияние пептизированных частиц на свойства бумаги и картона, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК в кислой и нейтральной средах соответственно;
- изучены особенности гетероадагуляции пептизированных частиц при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах с использованием нейтральных и высокосмоляных ГМК соответственно.

В качестве объектов исследования нами выбраны следующие дисперсные системы: «целлюлозные волокна – ГМК – электролит»,

«целлюлозные волокна – ГМК – катионный полиэлектролит», «целлюлозные волокна – ГМК – электролит – катионный полиэлектролит».

Коагуляты в исследуемых системах получали следующим образом: сначала в 1%-ную волокнистую суспензию вводили расчетное количество нейтральной или высокосмоляной ГМК; после равномерного распределения частиц дисперсной фазы ГМК в межволоконном пространстве в дисперсную систему дозировали необходимое количество электролита $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна, отличающегося качественным и количественным распределением форм ГСА $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. Полученная дисперсная система содержала 2,2 г волокна, 220,0 г воды и частицы дисперсной фазы ГМК, расход R_0 которых увеличивали от 0,5 до 3,0% от абсолютно сухого волокна. Для получения коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, содержание электролита увеличивали от C_1 до C_2 , а во второй области быстрой коагуляции – от C_3 до C_4 .

Пептизированные частицы получали путем последующего введения в дисперсную систему электролита $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна, и катионного полиэлектролита R , % от абсолютно сухого волокна, обеспечивающих сначала пептизацию коагулятов, а затем устойчивость мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

4.2. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – электролит»

Влияние вида проклеивающих комплексов на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона. Научный и практический интерес представляют системы «целлюлозные волокна – ГМК – электролит», отличающиеся видом используемых нейтральных и высокосмоляных ГМК и, следовательно, условиями проклейки волокнистой суспензии.

Система «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ГМ – электролит». Установлено [2, 11, 12, 243–247], что по сравнению с коагулятами пептизированные частицы улучшают качество образцов бумаги за счет перевода процесса проклейки из режима гомокоагуляции (рис. 4.1, а) в режим гетероадагуляции (рис. 4.1, б). Об этом свидетельствуют микрофотографии проклеенной волокнистой суспензии, представленные на рис. 4.1.

В табл. 4.1 представлены условия получения коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции ГМК в присутствии электролита ($C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна). Видно, что расход электролита и содержание в нем форм ГСА влияют на такие свойства коагулятов, как степень агрегирования N_m , размер $d_{ср}$, нм, и их способность пептизироваться.

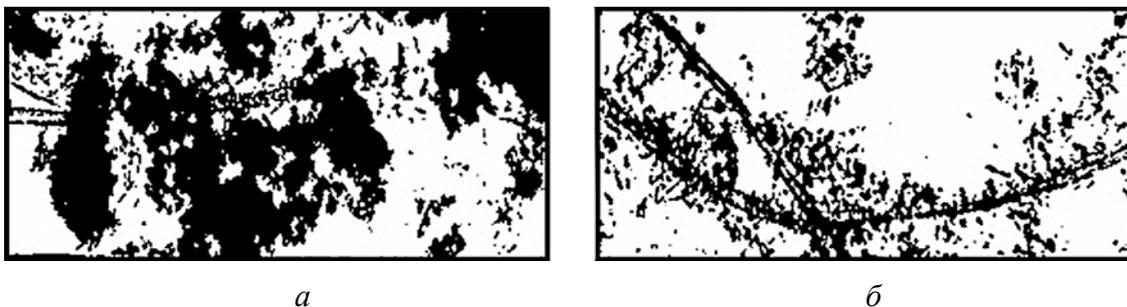


Рис. 4.1. Микрофотографии (200 нм) волокнистой суспензии, проклеенной в режимах:
a – гомокоагуляции; *б* – гетероадагуляции

Из табл. 4.1 видно, что коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции ГМК, способны пептизироваться, в то время как во второй области коагуляции ГМК образуются непептизирующиеся коагуляты. Это можно объяснить тем, что пептизируются коагуляты, полученные при заданном содержании форм ГСА в дисперсной системе и имеющие строго определенные значения N_m и $d_{ср}$.

При этом рН раствора используемого электролита оказывает заметное влияние на характер протекающего коагуляционного процесса, что обусловлено присутствием в дисперсной системе ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. Видно, что пептизируются коагуляты, полученные в результате агрегирования коагулюмов при $5 \leq N_m \leq 23$ и имеющие размер $900 \leq d_{ср} \leq 4370$.

Коагуляты, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции, имеют $13 \leq N_m \leq 32$ и $2470 \leq d_{ср} \leq 6100$ (рис. 4.2). Они образуются в дисперсной системе при ее рН* 4,0–5,5 в присутствии избыточного количества электролита $C_3 \leq C_{эл} \leq C_4$ (табл. 4.1) и поэтому не пептизируются.

Нами исследовано влияние электролита $C_{эл}$ на рН* проклеенной волокнистой суспензии Y_1 , гидрофобность Y_2 , Y_3 , прочность Y_4 – Y_9 и специальные свойства Y_{10} – Y_{12} образцов бумаги массой 70 г/м².

Гидрофобность образцов бумаги характеризовали степенью проклейки по штриховому методу Y_2 , мм, и впитываемостью при одностороннем смачивании Y_3 , г/м².

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $C_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ТМ – электролит»

| С _{эл} , % от абсолютно сухого волокна | | | рН* дисперсной системы Y_1 | Свойства коагулятов | | | |
|--|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|-------|---------------|-----------------------------|
| C ₁ | C ₂ | C ₃ | | C ₄ | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,7 | 2,5 | – | – | 6,0–6,5 | 20–25 | 3 800–4 700 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,1 | 3,1 | – | – | 6,0–6,5 | 17–23 | 3 250–4 370 | Да |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$) | | | | | | | |
| 3,2 | 3,8 | – | – | 6,0–6,5 | 5–10 | 900–1 900 | Да |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,7 | 2,5 | 3,5 | 6,0 | 4,0–5,5 | 28–32 | 2 500–6 100 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,1 | 3,1 | 4,8 | 7,0 | 4,0–5,5 | 22–26 | 4 200–5 000 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$) | | | | | | | |
| 3,2 | 3,8 | 5,0 | 7,5 | 4,0–5,5 | 15–20 | 2 850–3 800 | Нет |

Прочность образцов бумаги оценивали по таким показателям, как усилие при разрыве Y_4 , Н, сопротивление разрыву Y_5 , кН/м, индекс сопротивления разрыву Y_6 , Н·м/г, разрывная длина Y_7 , м, и поглощение энергии при разрыве Y_8 , кН·м/г. Специальные свойства образцов бумаги определяли по таким показателям, как модуль Юнга (модуль эластичности Y_{10} , ГПа, жесткость Y_{11} , кН/м, и индекс жесткости при разрыве Y_{12} , кН·м/г, при разрыве.

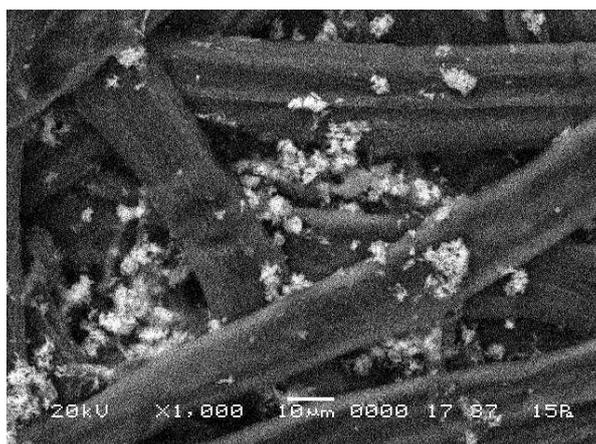


Рис. 4.2. Микрофотография образца бумаги, содержащей коагуляты, образовавшиеся во второй области быстрой коагуляции гидродисперсии ТМ при использовании электролита с рН 3,50 ($C_4 = 4,8$)

Аналогичные зависимости получены нами для образцов картона массой 340 г/м^2 . Отличие состоит в том, что их показатели качества на 25–35% выше, чем образцов бумаги.

Статистическая обработка каждой бикубической зависимости $Y_i = f(C_{\text{эл}})$ на ЭВМ с использованием метода сплайн-аппроксимации [242] показала, что стандартная ошибка (1,05), медиана (122,6), стандартное отклонение (2,46), дисперсия выборки (18,67), эксцесс (0,07), доверительный интервал (0,55) и уровень надежности (95–98%) подтверждают достоверность полученных закономерностей.

Физико-механические показатели образцов бумаги, проклеенных нейтральной гидродисперсией ТМ и содержащих пептизирующиеся коагуляты (образуются в первой области быстрой коагуляции) и непептизирующиеся коагуляты (образуются во второй области быстрой коагуляции), представлены в табл. 4.2. Следует отметить, что способность коагулятов к пептизации зависит от степени агрегирования коагулюмов N_m и их размеров d_{cp} (табл. 4.1).

**Влияние коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях
быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ, на качество образцов бумаги**

| Диапазон изменения $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|---|---|-----------------------------|--------------|-----------------|------------------|--------------|-----------------------------------|------------------|--------------|-----------|--|
| | Гидрофобность | | Прочность | | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/г | | | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 2,1–3,1 | 1,2–1,4 | 30–35 | 65–70 | 4,5–4,6 | 63–64 | 6 150–6 250 | 55–62 | 630–650 | 5,8–6,0 | 550–560 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 3,2–3,8 | 1,6–1,8 | 23–28 | 85–88 | 5,6–5,8 | 81–84 | 8 000–8 500 | 82–84 | 1 150–1 200 | 7,5–7,7 | 710–730 | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 3,5–6,0 | 1,6–1,8 | 22–30 | 58–60 | 4,0–4,2 | 60–62 | 5 700–5 850 | 47–48 | 570–580 | 5,3–5,5 | 500–510 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 4,8–7,0 | 1,4–1,6 | 25–30 | 63–65 | 4,2–4,3 | 60–62 | 6 000–6 100 | 48–57 | 600–620 | 5,5–5,7 | 530–540 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 5,0–7,5 | 2,0–2,2 | 16–20 | 63–65 | 4,2–4,3 | 61–65 | 6 300–6 500 | 56–58 | 680–700 | 6,0–6,2 | 570–580 | |

Из табл. 4.2 видно, что образцы бумаги, содержащие коагуляты, обладают невысокими физико-механическими показателями. Об этом свидетельствуют степень проклейки по штриховому методу ($0,8 \leq Y_2 \leq 1,8$ мм), впитываемость при одностороннем смачивании ($20 \leq Y_3 \leq 35$ г/м²), усилие при разрыве ($65 \leq Y_4 \leq 88$ Н), сопротивление разрыву ($4,5 \leq Y_5 \leq 5,9$ кН/м), индекс сопротивления разрыву ($63 \leq Y_6 \leq 85$ Н·м/г), разрывная длина ($6150 \leq Y_7 \leq 8600$ м), поглощение энергии при разрыве ($55 \leq Y_8 \leq 86$ Дж/м²), индекс поглощения энергии при разрыве ($630 \leq Y_9 \leq 1260$ кН·м/г), модуль Юнга (модуль эластичности) ($5,8 \leq Y_{10} \leq 7,7$ ГПа), жесткость ($550 \leq Y_{11} \leq 740$ кН/м) и индекса жесткости при разрыве ($7,9 \leq Y_{12} \leq 10,8$ кН·м/г).

Однако физико-механические показатели образцов бумаги, содержащих непептизирующиеся коагуляты, уступают образцам бумаги, содержащих пептизирующиеся коагуляты.

Следует отметить, что в первой области быстрой коагуляции пептизирующиеся коагуляты образуются при рН* 6,0–6,5 (Y_1). При этом гидрофобность образцов бумаги незначительно улучшается при дальнейшем смещении процесса проклейки в кислую область до рН*4,0–5,5. Это можно объяснить механическим удержанием в структуре образцов бумаги крупнодисперсных коагулятов ($2500 \leq d_{cp} \leq 6100$ нм) за счет повышения степени агрегирования коагулюмов, которая достигает $15 \leq N_m \leq 32$.

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 4.2, свидетельствует о том, что повышение рН раствора электролита от 1,95 до 4,30 за счет целенаправленного изменения содержания в нем форм ГСА способствует снижению степени агрегирования коагулюмов (N_m уменьшается от 20–25 до 5–10) и, следовательно, размеров коагулятов (d_{cp} уменьшается от 3800–4700 до 900–1900 нм). Это, в свою очередь, положительно отражается на качестве образцов бумаги, о чем свидетельствует повышение их гидрофобности, прочности и специальных свойств на 10–15%.

Система «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит». Нами установлены зависимости влияния электролита $C_{эл}$ на рН* проклеенной волокнистой суспензии Y_1 , гидрофобность Y_2 , Y_3 , прочность Y_4 – Y_9 и специальные свойства Y_{10} – Y_{12} образцов бумаги массой 70 г/м². Аналогичные зависимости получены для образцов картона массой 340 г/м²; установлено, что по сравнению с образцами бумаги их показатели качества превышают на 30–35%.

Сопоставительный анализ зависимостей $Y_i = f(C_{эл})$ свидетельствует о существенном влиянии электролита и содержания в нем форм ГСА на свойства образовавшихся проклеивающих комплексов и, следовательно, на качество образцов бумаги. Установлено, что коагуляты снижают гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона, а пептизированные частицы, наоборот, повышают их качество.

Статистическая обработка результатов исследований для каждой бикубической зависимости $Y_i = f(C_{эл})$, проведенная на ЭВМ с использованием метода сплайн-аппроксимации [242], показала, что стандартная ошибка (1,02), медиана (111,6), стандартное отклонение (2,14), дисперсия выборки (18,07), эксцесс (0,04), доверительный интервал (0,33) и уровень надежности (95–98%) подтверждают достоверность полученных закономерностей.

Свойства коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 и отличающиеся степенью агрегирования коагулюмов N_m и размерами $d_{ср}$, нм, представлены в табл. 4.3. Во второй области быстрой коагуляции этой ГМК при рН* 4,6–6,2 в присутствии избыточного количества электролита ($C_3 \leq C_{эл} \leq C_4$) образуются разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, имеющие $15 \leq N_m \leq 30$ и $2650 \leq d_{ср} \leq 5300$. Такие коагуляты не пептизируются [2]. Это снижает качество бумаги и картона (табл. 4.4). Видно, что образцы бумаги, проклеенные нейтральной гидродисперсией ТМВС-2 и содержащие пептизирующиеся коагуляты, обладают лучшими показателями качества, чем в случае применения нейтральной гидродисперсии ТМ (табл. 4.2).

Улучшение гидрофобности, прочности и специальных свойств образцов бумаги, проклеенных нейтральной гидродисперсией ТМВС-2, по сравнению с образцами бумаги, проклеенными нейтральной гидродисперсией ТМ, можно объяснить частичным смещением процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции. Это достигается снижением степени агрегирования коагулюмов N_m от 7–23 до 5–10 и размеров коагулятов от 1350–4370 до 900–1700 нм, что повышает их способность к пептизации.

Из табл. 4.4 видно, что образцы бумаги, содержащие непептизирующиеся коагуляты, обладают невысокими гидрофобными, прочностными и специальными свойствами. Такие коагуляты образуются во второй области электролитной коагуляции ГМК при рН* 4,6–6,2, когда в дисперсной системе присутствует избыточное количество электролита, расход которого увеличивается от C_3 до C_4 .

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $C_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – электролит»

| $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | | | | рН* дисперсной системы Y_1 | Свойства коагулятов | | |
|--|-------|------------|-------|---|---------------------|---------------|--------------------------------|
| C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 2,0 | 4,6 | – | – | 4,6–7,4 | 19–23 | 3 240–4 000 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,6 | 3,5 | – | – | 6,3–7,4 | 8–11 | 1 500–1 900 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 3,5 | 4,3 | – | – | 6,3–7,4 | 7–10 | 1 350–1 700 | Нет |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 2,0 | 6,8 | Более 70,0 | | Вторая область коагуляции не достигнута | | | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,6 | 3,5 | 3,7 | 7,3 | 4,6–6,2 | 25–30 | 4 400–5 300 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 3,5 | 4,3 | 4,5 | 7,8 | 4,6–6,2 | 15–20 | 2 650–3 500 | Нет |

Влияние коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2, на качество образцов бумаги

| Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|--|--|--------------------------|-----------|--------------|---------------|--------------------------------|---------------------------|---------------|----------------|-----------------|
| Диапазон изменения $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | Гидрофобность | | Прочность | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/Г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/Г | Y_{10} , ГПа | Y_{11} , кН/м |
| | <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | |
| 2,0–6,8 | 1,4–1,8 | 25–28 | 80–83 | 5,2–5,4 | 78–82 | 7 800–8 000 | 60–64 | 900–940 | 7,9–8,1 | 730–740 |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | |
| 2,6–3,5 | 1,8–2,0 | 18–22 | 85–87 | 5,7–5,9 | 84–86 | 8 400–8 600 | 68–70 | 980–1 080 | 8,5–8,7 | 780–800 |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | |
| 3,5–4,3 | 2,0–2,2 | 13–17 | 88–90 | 5,5–5,7 | 87–89 | 9 000–9 200 | 75–78 | 1 000–1 050 | 9,3–9,5 | 780–800 |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | |
| 4,0–7,5 | 1,6–1,8 | 23–26 | 74–76 | 4,3–4,5 | 68–70 | 6 800–7 200 | 68–70 | 700–725 | 8,3–8,5 | 650–670 |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | |
| 3,7–7,3 | 1,4–1,6 | 30–35 | 75–77 | 4,9–5,1 | 73–75 | 7 400–7 600 | 40–42 | 480–520 | 8,0–8,3 | 720–740 |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | |
| 4,5–7,8 | 1,6–1,8 | 22–25 | 84–86 | 5,3–5,4 | 76–78 | 7 700–7 900 | 39–42 | 770–790 | 7,6–7,8 | 730–740 |

Получено, что гидрофобность образцов бумаги незначительно улучшается при дальнейшем укрупнении коагулятов за счет повышения степени агрегирования коагулюмов N_m от 15 до 30. Такие коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными, так как их размер находится в пределах $2650 \leq d_{cp} \leq 5300$ нм.

Система «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит». В первой области быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ (табл. 4.5) образуются коагуляты, способные пептизироваться при определенных условиях. Поэтому целенаправленное снижение N_m и d_{cp} повышает их способность к пептизации [2, 22, 23] и улучшает качество бумаги и картона (табл. 4.6).

Во второй области быстрой коагуляции образуются крупнодисперсные коагуляты, имеющие $9 \leq N_m \leq 25$ и $1800 \leq d_{cp} \leq 5000$ нм. Они не пептизируются и ухудшают качество бумаги и картона (табл. 4.6).

Система «целлюлозные волокна – высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит». Нами установлены зависимости влияния электролита ($C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна) на рН* проклеенной волокнистой суспензии Y_1 , гидрофобность Y_2 , Y_3 , прочность Y_4 – Y_9 и специальные свойства Y_{10} – Y_{12} образцов бумаги массой 70 г/м^2 . Аналогичные зависимости получены для образцов картона массой 340 г/м^2 ; их качество на 27–37% выше, чем для образцов бумаги.

Статистическая обработка результатов исследований для каждой бикубической зависимости $Y_i = f(C_{эл})$, проведенная на ЭВМ с использованием метода сплайн-аппроксимации [242], показала, что стандартная ошибка (1,13), медиана (103,6), стандартное отклонение (2,02), дисперсия выборки (11,12), эксцесс (0,05), доверительный интервал (0,45) и уровень надежности (95–98%) подтверждают достоверность полученных закономерностей. Получено, что коагуляты, образовавшиеся в первой и во второй областях быстрой коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н, отличаются степенью агрегирования N_m и размерами d_{cp} (табл. 4.7).

Установлено, что коагуляты, способные пептизироваться, имеют $900 \leq d_{cp} \leq 1800$ нм и $5 \leq N_m \leq 10$, в то время как для непептизирующихся коагулятов $900 \leq d_{cp} \leq 3200$ нм и $5 \leq N_m \leq 18$ и более.

Качество образцов бумаги, содержащих пептизирующиеся и непептизирующиеся коагуляты, представлено в табл. 4.8.

Из табл. 4.8 видно, что гидрофобность образцов бумаги, содержащих пептизирующиеся коагуляты, составляет $1,2 \leq Y_2 \leq 2,0$ мм и $14 \leq Y_3 \leq 20 \text{ г/м}^2$, что превосходит аналогичные показатели качества образцов бумаги, проклеенных нейтральными гидродисперсиями ТМ ($0,8 \leq Y_2 \leq 1,4$ мм и $25 \leq Y_3 \leq 36 \text{ г/м}^2$), ТМВС-2 ($2,0 \leq Y_2 \leq 2,2$ мм и $13 \leq Y_3 \leq 15 \text{ г/м}^2$) и ЖМ ($1,4 \leq Y_2 \leq 1,8$ мм и $23 \leq Y_3 \leq 28 \text{ г/м}^2$).

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $C_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ЖМ – электролит»

| $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | | рН* дисперсной системы Y_1 | | Свойства коагулятов | | | |
|--|-----|------------------------------|---------|---------------------|---------------|-----------------------------|-----|
| | | | | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,9 | 2,8 | – | 5,7–6,8 | 8–15 | 1 570–3 000 | Да | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,3 | 3,2 | – | 5,7–6,8 | 7–12 | 1 400–2 370 | Да | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 3,6 | 4,3 | – | 5,7–6,8 | 5–10 | 980–1 900 | Нет | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,9 | 2,8 | 3,7 | 6,2 | 4,3–5,4 | 18–25 | 3 500–5 000 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 2,3 | 3,2 | 5,0 | 7,1 | 4,3–5,4 | 12–17 | 2 300–3 500 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 3,6 | 4,3 | 5,3 | 7,6 | 4,3–5,4 | 10–15 | 2 000–3 000 | Нет |

Таблица 4.6

Влияние коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ, на качество образцов бумаги

| Диапазон изменения $S_{зль}$, % от абсолютно сухого волокна | Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------------|---------------|----------------|-----------------|--|
| | Гидрофобность | | Прочность | | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/Г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/Г | Y_{10} , ГПа | Y_{11} , кН/м | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 1,9–2,8 | 1,4–1,6 | 25–28 | 50–53 | 3,4–3,6 | 50–52 | 4 800–5 000 | 38–40 | 460–500 | 4,3–4,5 | 360–400 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 2,1–2,9 | 1,6–1,8 | 24–27 | 55–60 | 3,7–4,0 | 55–60 | 5 000–5 200 | 41–43 | 510–540 | 4,7–5,3 | 420–510 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 2,3–3,2 | 1,6–1,8 | 23–26 | 62–65 | 4,0–4,8 | 61–64 | 5 250–5 500 | 44–48 | 550–600 | 5,5–5,7 | 520–530 | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 3,7–6,2 | 0,8–1,0 | 35–38 | 37–40 | 2,4–2,6 | 40–43 | 3 800–4 000 | 30–32 | 400–420 | 3,6–3,8 | 300–330 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 5,0–7,1 | 1,0–1,2 | 28–30 | 43–45 | 2,9–3,3 | 44–46 | 4 250–4 500 | 34–38 | 430–500 | 3,7–4,1 | 355–370 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 5,3–7,6 | 1,2–1,6 | 25–27 | 40–45 | 4,2–4,3 | 46–50 | 4 470–4 600 | 36–38 | 550–565 | 4,0–4,3 | 370–400 | |

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $C_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – высокомолярная гидродисперсия ТМВС-2Н – электролит»

| С _{эл} , % от абсолютно сухого волокна | | | рН* дисперсной системы Y_1 | Свойства коагулятов | | | |
|--|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|-------|---------------|-----------------------------|
| C ₁ | C ₂ | C ₃ | | C ₄ | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,0 | 2,0 | – | – | 7,3–7,5 | 7–10 | 1 350–1 800 | Да |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 1,5 | 2,5 | – | – | 7,3–7,5 | 5–9 | 900–1 620 | Да |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 1,7 | 2,7 | – | – | 7,3–7,5 | 5–8 | 900–1 400 | Да |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 1,0 | 2,0 | 7,0 | 14,0 | 5,0–6,4 | 10–18 | 1 800–3 200 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 1,5 | 2,5 | 7,7 | 14,0 | 5,0–6,4 | 8–12 | 1 450–2 425 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 1,7 | 2,7 | 8,5 | 14,0 | 5,0–6,4 | 5–10 | 900–1 800 | Нет |

Таблица 4.8

Влияние коагулянтов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции высокомолекулярной гидродисперсии ТМВС-2Н, на качество образцов бумаги

| Диапазон изменения $S_{\text{эль}}$ % от абсолютно сухого волокна | Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------------|---------------|--------------|-----------|--|
| | Гидрофобность | | Прочность | | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/г | | | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 1,0–2,0 | 1,2–1,8 | 25–35 | 52–61 | 3,5–3,9 | 53–58 | 5 000–5 400 | 30–43 | 430–630 | 5,8–6,2 | 480–510 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 1,5–2,5 | 1,6–2,0 | 18–28 | 63–70 | 3,3–4,0 | 65–67 | 6 500–7 200 | 45–53 | 550–600 | 6,0–7,1 | 570–630 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 1,7–2,7 | 1,8–2,0 | 14–20 | 66–78 | 4,7–5,2 | 66–72 | 6 600–7 500 | 63–73 | 930–1 020 | 7,1–7,7 | 650–670 | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 7,0–14,0 | 1,2–1,8 | 20–30 | 60–61 | 3,9–4,1 | 58–59 | 5 750–6 000 | 53–55 | 750–800 | 5,7–5,8 | 510–515 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 7,7–14,0 | 1,6–2,0 | 16–24 | 55–68 | 3,7–4,6 | 55–65 | 5 500–6 600 | 22–54 | 340–800 | 6,7–6,8 | 565–570 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 8,5–14,0 | 2,0–2,2 | 13–16 | 67–72 | 4,4–4,6 | 63–65 | 6 200–6 700 | 45–55 | 500–720 | 6,4–7,0 | 600–630 | |

Это можно объяснить, по нашему мнению, незначительным смещением процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет снижения размеров коагулятов. Снижение N_m и d_{cp} способствует повышению равномерности распределения и прочности фиксации проклеивающих комплексов на поверхности целлюлозных волокон и, следовательно, улучшению физико-механических показателей готовой продукции.

Поэтому гидрофобность, прочность и специальные свойства образцов бумаги, содержащих непептизирующиеся коагуляты, ниже, чем аналогичные показатели качества для образцов бумаги, содержащих пептизирующиеся коагуляты. При этом содержание в системе электролита $C_{эл}$, как видно из табл. 4.7, увеличивается от 7,0 до 14,0% от абсолютно сухого волокна за счет повышения рН раствора электролита от 1,95 до 4,30. Однако принимая во внимание содержание в дисперсной системе этой ГМК ($R_0 = 1,5\%$ от абсолютно сухого волокна), становится очевидным, что для образования коагулятов во второй области быстрой коагуляции требуется присутствие избыточного количества положительно заряженных форм ГСА, так как соотношение ГМК : электролит превышает 1 : 4,0 и достигает 1 : 9,8.

Система «целлюлозные волокна – высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит». Нами установлены зависимости влияния электролита $C_{эл}$ на рН* проклеенной волокнистой суспензии Y_1 , гидрофобность Y_2 , Y_3 , прочность Y_4 – Y_9 и специальные свойства Y_{10} – Y_{12} образцов бумаги массой 70 г/м². Аналогичные зависимости получены для образцов картона массой 340 г/м²; установлено, что их качество на 28–34% выше, чем образцов бумаги.

Статистическая обработка результатов исследований, проведенная на ЭВМ с использованием метода сплайн-аппроксимации [242] для каждой бикубической зависимости $Y_i = f(C_{эл})$, показала, что стандартная ошибка (1,23), медиана (108,7), стандартное отклонение (2,12), дисперсия выборки (11,02), эксцесс (0,06), доверительный интервал (0,34) и уровень надежности (95–98%) подтверждают достоверность полученных закономерностей.

Установлено, что управление процессом коагуляции позволяет получить коагуляты, отличающиеся степенью агрегирования N_m и размерами d_{cp} и, следовательно, способностью пептизироваться (табл. 4.9). Пептизирующиеся коагуляты, как видно из табл. 4.10, улучшают качество бумаги и картона, так как гидрофобность находится в пределах $1,2 \leq Y_2 \leq 2,0$ мм и $14 \leq Y_3 \leq 36$ г/м². Однако она уступает гидрофобности образцов бумаги, проклеенных гидродисперсией ТМВС-2Н ($1,2 \leq Y_2 \leq 2,2$ мм и $13 \leq Y_3 \leq 30$ г/м²). Это, связано с повышением размеров коагулятов и ухудшением распределения их на поверхности целлюлозных волокон.

Таблица 4.9

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $C_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – высокомолекулярная гидродисперсия ТМАС-3Н – электролит»

| $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | | | | рН* дисперсной системы Y_1 | | Свойства коагулятов | | |
|--|-------|-------|-------|------------------------------|--|---------------------|---------------|-----------------------------|
| C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | | | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | |
| 1,1 | 2,4 | – | – | 7,3–7,5 | | 6–10 | 1 130–1 810 | Да |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | |
| 1,7 | 2,8 | – | – | 7,3–7,5 | | 3–6 | 600–1 080 | Да |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | |
| 2,0 | 3,2 | – | – | 7,3–7,5 | | 2–6 | 260–1 200 | Да |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | |
| 1,1 | 2,4 | 7,3 | 14,0 | 5,0–6,4 | | 4–6 | 700–1 080 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | |
| 1,7 | 2,8 | 7,8 | 14,0 | 5,0–6,4 | | 6–8 | 1 110–1 480 | Нет |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | |
| 2,0 | 3,2 | 9,5 | 14,0 | 5,0–6,4 | | 3–5 | 600–800 | Нет |

Влияние коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции высокоосмолярной гидродисперсии ТМАС-3Н, на качество образцов бумаги

| Диапазон изменения $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------------|---------------|----------------|-----------------|--|
| | Гидрофобность | | Прочность | | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/г | Y_{10} , ГПа | Y_{11} , кН/м | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 1,1–2,4 | 1,2–1,8 | 25–36 | 64–66 | 4,2–4,4 | 64–66 | 5 000–5 200 | 40–42 | 610–630 | 6,0–6,2 | 570–580 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 1,7–2,8 | 1,6–2,0 | 18–24 | 53–55 | 3,8–4,0 | 55–57 | 5 000–5 500 | 25–30 | 400–500 | 6,0–6,4 | 550–580 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 2,0–3,2 | 1,8–2,0 | 14–20 | 60–64 | 4,2–4,4 | 55–62 | 6 350–6 550 | 49–53 | 700–780 | 6,1–6,7 | 580–620 | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 7,3–14,0 | 1,6–1,8 | 19–27 | 58–60 | 4,1–4,3 | 62–64 | 6 300–6 500 | 56–58 | 790–810 | 6,2–6,3 | 580–595 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 7,8–14,0 | 1,6–2,0 | 17–20 | 64–66 | 4,3–4,5 | 62–64 | 6 100–6 500 | 43–58 | 600–680 | 6,6–6,8 | 600–630 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 9,5–14,0 | 2,0–2,2 | 13–16 | 78–80 | 5,0–5,3 | 72–77 | 7 200–7 500 | 52–56 | 680–720 | 7,3–7,5 | 610–640 | |

Система «целлюлозные волокна – высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – электролит». Нами установлены зависимости влияния электролита $C_{эл}$ на pH^* проклеенной волокнистой суспензии Y_1 , гидрофобность Y_2 , Y_3 , прочность Y_4 – Y_9 и специальные свойства Y_{10} – Y_{12} образцов бумаги массой 70 г/м^2 . Статистическая обработка результатов исследований для каждой бикубической зависимости, проведенная на ЭВМ с использованием метода сплайн-аппроксимации [242], показала, что стандартная ошибка (1,18), медиана (102,4), стандартное отклонение (2,10), дисперсия выборки (11,12), эксцесс (0,05), доверительный интервал (0,44) и уровень надежности (95–98%) подтверждают достоверность полученных закономерностей.

Установлено, что коагуляты отличаются степенью агрегирования и размерами (табл. 4.11) и, следовательно, способностью к пептизации. Пептизирующиеся коагуляты имеют $1000 \leq d_{ср} \leq 2800 \text{ нм}$ и $5 \leq N_m \leq 14$, что подтверждают микрофотографии (рис. 4.3). Такие коагуляты получены в присутствии $Al(H_2O)_6^{3+}$ ($R_1 = 90\%$) и $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ($R_2 = 10\%$), введенными с раствором электролита с pH 3,50 в количестве $C_{эл} = 3,0\%$ от абсолютно сухого волокна.



Рис. 4.3. Микрофотография структуры бумаги, содержащей пептизирующиеся коагуляты

Качество образцов бумаги, содержащих пептизирующиеся и непептизирующиеся коагуляты, представлено в табл. 4.12.

Свойства коагулятов в зависимости от содержания электролита $S_{эл}$ и форм ГСА в системе «целлюлозные волокна – высокосмоляная гидродисперсия Sasocell-309 – электролит»

| $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | | | rH^* дисперсной системы Y_1 | Свойства коагулятов | | | |
|--|-------|-------|---------------------------------|---------------------|-------|---------------|-----------------------------|
| C_1 | C_2 | C_3 | | C_4 | N_m | $d_{ср}$, нм | Способность пептизироваться |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с rH 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 0,5 | 2,5 | – | – | 6,1–6,5 | 5–8 | 1 000–1 600 | Да |
| Применение раствора электролита с rH 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 1,5 | 3,0 | – | – | 6,1–6,5 | 8–12 | 1 600–2 400 | Да |
| Применение раствора электролита с rH 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 2,4 | 3,5 | – | – | 6,1–6,5 | 11–14 | 2 200–2 800 | Да |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с rH 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | |
| 0,5 | 2,5 | 8,0 | 14,0 | 5,0–5,6 | 4–7 | 800–1 400 | Нет |
| Применение раствора электролита с rH 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | |
| 1,5 | 3,0 | 8,8 | 14,0 | 5,0–5,6 | 11–15 | 2 200–3 000 | Нет |
| Применение раствора электролита с rH 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | |
| 2,4 | 3,5 | 9,4 | 14,6 | 5,0–5,6 | 16–22 | 3 200–4 400 | Нет |

Таблица 4.12

Влияние коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях быстрой коагуляции высококосмоляной гидродисперсии Sasocell-309, на качество образцов бумаги

| Диапазон изменения $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | Диапазон изменения показателей качества образцов бумаги | | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------|-----------|--------------|---------------|-------------|--------------------------------|---------------|----------------|-----------------|-----------|
| | Гидрофобность | | Прочность | | | | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | | Жесткость |
| | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/г | Y_7 , м | Y_8 , Дж/м ² | Y_9 , мДж/г | Y_{10} , ГПа | Y_{11} , кН/м | |
| <i>Первая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 0,5–2,5 | 0,4–1,2 | 22–65 | 72–81 | 4,7–5,3 | 67–86 | 6 900–7 800 | 50–73 | 750–900 | 7,6–7,9 | 700–715 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 1,5–3,0 | 0,8–1,8 | 20–40 | 74–76 | 5,0–5,1 | 69–72 | 7 100–7 400 | 76–77 | 1 080–1 110 | 7,0–7,2 | 630–640 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 2,4–3,5 | 1,2–1,4 | 20–28 | 74–76 | 4,7–4,9 | 70–72 | 7 200–7 400 | 68–70 | 780–810 | 6,7–6,9 | 620–635 | |
| <i>Вторая область быстрой коагуляции</i> | | | | | | | | | | | |
| Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) | | | | | | | | | | | |
| 8,0–14,0 | 1,8–2,0 | 20–25 | 80–82 | 5,4–5,6 | 76–77 | 7 700–7 800 | 70–72 | 980–990 | 7,5–8,0 | 675–720 | |
| Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) | | | | | | | | | | | |
| 8,8–14,0 | 1,6–1,8 | 16–20 | 79–80 | 4,9–5,0 | 66–67 | 6 900–7 000 | 74–75 | 1 050–1 100 | 6,8–7,0 | 625–635 | |
| Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$) | | | | | | | | | | | |
| 9,4–14,6 | 1,2–1,4 | 18–25 | 75–77 | 4,8–5,0 | 73–74 | 7 300–7 600 | 71–73 | 900–935 | 6,8–7,0 | 630–640 | |

Нами установлено, что гидрофобность образцов бумаги, проклеенных гидродисперсией Sacocell-309 и содержащих пептизирующиеся коагуляты, находится в пределах $0,4 \leq Y_2 \leq 1,8$ мм и $20 \leq Y_3 \leq 65$ г/м². Однако она уступает гидрофобности образцов бумаги, проклеенных гидродисперсией ГМВС-2Н ($1,2 \leq Y_2 \leq 2,2$ мм и $13 \leq Y_3 \leq 30$ г/м²). Это явление можно объяснить, по нашему мнению, незначительным смещением процесса проклейки от режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции за счет снижения размеров коагулятов (уменьшаются N_m и d_{cp}) и повышения равномерности распределения и прочности фиксации их на поверхности целлюлозных волокон.

Таким образом, гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона зависят от свойств проклеивающих комплексов, роль которых могут выполнять крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты [3, 7–9, 11, 44, 45, 49, 194] или мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы [22, 23, 163, 164]. Коагуляты ухудшают качество бумаги и картона из-за протекающего процесса канифольной проклейки в режиме гомокоагуляции [12, 189], в то время как пептизированные частицы, наоборот, улучшают их качество благодаря смещению процесса проклейки к режиму гетероадагуляции [185, 186, 188]. Эта закономерность характерна для систем, содержащих как нейтральные ГМК [3, 11, 22, 44, 46, 165], так и высокосмоляные ГМК [7–9, 12, 164, 185]. Однако качество образцов бумаги и картона, проклеенных в режиме гетероадагуляции, зависит от свойств пептизированных частиц, присутствующих в их структуре [117, 248, 249].

Влияние пептизированных частиц на свойства бумаги и картона. Результаты турбидиметрических и микроскопических исследований свидетельствуют о том, что при определенных условиях в каждой конкретной дисперсной системе процесс пептизации коагулятов может протекать полностью или частично. Свойства пептизированных частиц зависят от свойств коагулятов и условий обеспечения их пептизации (табл. 4.13).

Пептизированные частицы, полученные при *полной пептизации* коагулятов, имеют размер $d_n \approx d_0$ и ξ -потенциал в пределах от +22,0 до +37,0 мВ.

Пептизированные частицы, полученные при *частичной пептизации* коагулятов, имеют размер $d_n > d_0$ и ξ -потенциал в пределах от +17,0 до +22,0 мВ.

Свойства пептизированных частиц в зависимости от вида ГМК, свойств коагулятов и условий обеспечения их пептизации

| Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизированных частиц | |
|--|---------------|--|------------------------|--|---------------------------|
| N_m | $d_{ср}$, нм | $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна (рН раствора электролита) | рН* дисперсной системы | d_p , нм (при увеличении t от 0,5 до 60 мин) | Агрегативная устойчивость |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ ($d_0 = 190$ нм)</i> | | | | | |
| 17-23 | 3 250-4 370 | 3,2-4,6 (рН 1,95) | 5,6-5,9 | От 190 до 250 | Средняя |
| 7-12 | 1 330-2 200 | 3,3-4,7 (рН 3,50) | | 190 | Высокая |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм)</i> | | | | | |
| 5-8 | 875-1 400 | 4,2-4,5 (рН 4,30) | 6,3-7,0 | От 580 до 850 | Низкая |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ ($d_0 = 196$ нм)</i> | | | | | |
| 8-15 | 1 570-3 000 | 3,2-4,4 (рН 1,95) | 5,3-5,6 | От 196 до 355 | Средняя |
| 7-12 | 1 400-2 370 | 3,6-4,8 (рН 3,50) | | От 320 до 565 | Низкая |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм)</i> | | | | | |
| 7-10 | 1 350-1 800 | 2,5-3,8 (рН 1,95) | 6,5-7,2 | От 260 до 440 | Низкая |
| 5-9 | 900-1 620 | 2,9-4,3 (рН 3,75) | | От 180 до 250 | Средняя |
| 5-8 | 900-1 400 | 3,1-4,5 (рН 4,30) | | 180 | Высокая |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм)</i> | | | | | |
| 6-10 | 1 130-1 810 | 2,6-4,0 (рН 1,95) | 6,5-7,2 | От 185 до 700 | Низкая |
| 3-6 | 600-1 080 | 3,0-4,3 (рН 3,50) | | От 300 до 580 | Средняя |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии Sasocell-309 ($d_0 = 216$ нм)</i> | | | | | |
| 5-8 | 1 000-1 600 | 3,0-7,0 (рН 1,95) | | 216 | Высокая |
| 8-12 | 1 600-2 400 | 3,5-7,5 (рН 3,50) | 5,7-6,0 | От 216 до 300 | Средняя |
| 11-14 | 2 200-2 800 | 4,0-7,8 (рН 4,30) | | От 216 до 500 | Низкая |

Пептизированные частицы могут обладать высокой, средней или низкой агрегативной устойчивостью. В первом случае они сохраняют свои размеры на протяжении времени t , которое увеличивается от 0,5 до 60,0 мин. В последнем случае они агрегируются и формируют крупнодисперсные коагуляты.

На рис. 4.4 и 4.5 представлены зависимости влияния условий проклейки на степень удержания проклеивающих комплексов СТУ, %, и гидрофобность образцов бумаги, которую оценивали впитываемостью при одностороннем смачивании Y_3 , г/м².

На рис. 4.4 и 4.5 выделены следующие области, влияющие на характер протекания процесса проклейки бумаги и картона:

– область I – адгезия на поверхности волокон *коагулятов*, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГНК и ГМК канифоли, и протекание процесса проклейки в режиме *гомокоагуляции*;

– область II – *гетероадагуляция пептизированных частиц* на поверхности целлюлозных волокон;

– область III – адгезия на поверхности волокон *коагулятов*, образовавшихся во второй области быстрой коагуляции ГМК и протекание процесса проклейки в режиме *гомокоагуляции*.

Установлено, что в результате коллоидно-химического взаимодействия частиц дисперсной фазы нейтральной (кривая 1) и высокосмоляной (кривая 2) ГНК с электролитом образуются коагуломы, после агрегирования которых образуются *разновеликие и крупнодисперсные коагуляты*. Они *не пептизируются*. Поэтому степень удержания таких коагулятов, как видно из рис. 4.4, а, не превышает 44% (кривая 1) при использовании нейтральной ГНК и 54% (кривая 2) при использовании высокосмоляной ГНК. По этой причине остается невысокой гидрофобность образцов бумаги, которая возрастает до 27 г/м² (кривая 1) и 22 г/м² (кривая 2).

Отличительными особенностями использования нейтральной и высокосмоляной ГНК является необходимость применения повышенного количества электролита, способствующего снижению рН* дисперсной системы менее 4,5 при $C_{эл} = 6,8$ (кривая 1 для нейтральной ГНК) и менее 5,0 при $C_{эл} = 4,3$ (кривая 2 для высокосмоляной ГНК). Соотношение ГНК : электролит составляет 1 : 4,5 для нейтральной и 1 : 2,9 для высокосмоляной ГНК.

В отличие от нейтральных ГНК применение нейтральных ГМК для проклейки бумаги и картона в кислой среде позволяет улучшить гидрофобность бумаги и картона за счет обеспечения пептизации коагулятов и гетероадагуляции пептизированных частиц. Аналогичные достоинства имеют высокосмоляные ГМК по сравнению с высокосмоляными ГНК, применяемыми для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде.

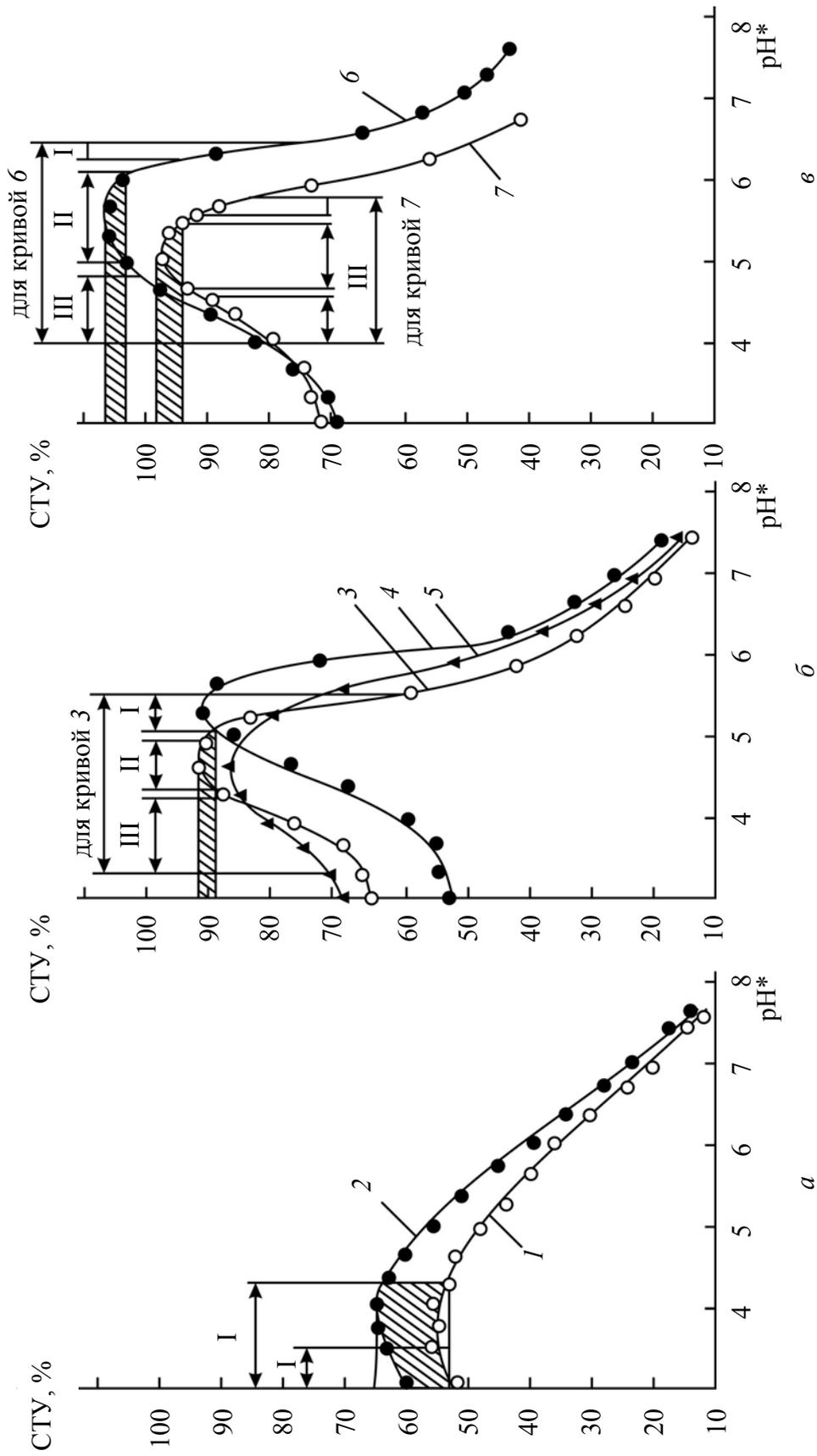
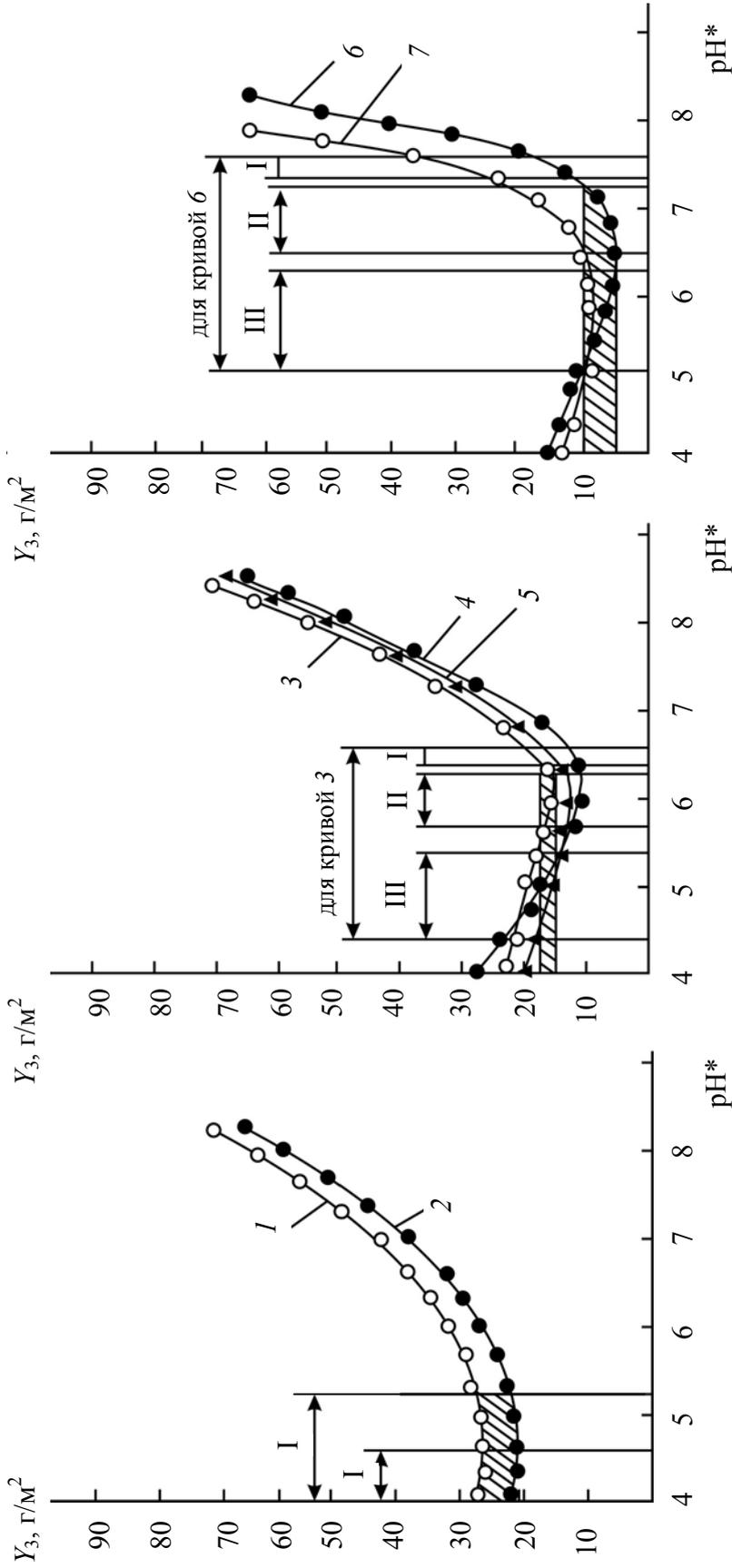


Рис. 4.4. Зависимость $STU = f(pH^*)$ для гидродисперсий:

1 – нейтральная ГНК; 2 – высокосмоляная ГНК; 3, 4 и 5 – нейтральные гидродисперсии ТМ, ТМВС-2 и ЖМ соответственно;
 6 и 7 – высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н и Sасосеll-309 соответственно



а

б

в

Рис. 4.5. Зависимость $Y_3 = f(pH^*)$ для гидродисперсий:

1 – нейтральная ГНК; 2 – высокосмоляная ГНК; 3, 4 и 5 – нейтральные гидродисперсии ТМ, ТМВС-2 и ЖМ соответственно; 6 и 7 – высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н и Sacosell-309 соответственно

Ниже представлены особенности применения нейтральных и высокосмоляных ГМК для проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах соответственно.

Особенности применения нейтральных ГМК. Установлено, что степень удержания коагулятов (СТУ), образовавшихся в первой области быстрой коагуляции при $\text{pH}^* 6,0\text{--}6,5$ ($1,9 < C_{\text{эл}} < 2,8$), находится в пределах 46–60% (рис. 4.4, область I); впитываемость образцов бумаги является высокой и находится в пределах 20–30 г/м² (рис. 4.5). Это свидетельствует о протекании процесса канифольной проклейки в режиме *гомокоагуляции*.

Гетероадагуляция пептизированных частиц (область II) происходит в том случае, когда в дисперсной системе присутствует электролит в количестве $3,2 < C_{\text{эл}} < 4,2$, обеспечивающий $\text{pH}^* 5,6\text{--}5,9$. Степень удержания пептизированных частиц по сравнению с коагулятами возрастает от 46–60 до 80–83%, а впитываемость при одностороннем смачивании водой, наоборот, уменьшается до 16–18 г/м². Получено, что соотношение нейтральная ГМК : электролит не превышает 1 : 2,1. Процесс проклейки протекает в режиме *гетероадагуляции*.

Однако последующее увеличение содержания в дисперсной системе электролита ($C_{\text{эл}}$, % от абсолютно сухого волокна) от 4,8 до 7,0 смещает процесс проклейки в кислую область ($\text{pH}^* 4,0\text{--}5,2$) с образованием разновеликих и крупнодисперсных коагулятов во второй области быстрой коагуляции (область III). Однако степень удержания таких коагулятов не превышает 58%, что снижает гидрофобность образцов бумаги, так как впитываемость при одностороннем смачивании повышается до 20–30 г/м². Процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме *гомокоагуляции*.

Установлено, что мелкодисперсные и положительно заряженные *пептизированные частицы* улучшают гидрофобность бумаги и картона, проклеенных в кислой среде. Такие новые проклеивающие комплексы равномерно распределяются на поверхности целлюлозных волокон и в отличие от коагулятов обладают повышенными адгезионными свойствами. Это подтверждается микрофотографиями (рис. 4.6), полученными на растровом электронном микроскопе (модель JSM-5610 LV) для образцов бумаги, проклеенных нейтральной гидродисперсией ТМ в режимах гомокоагуляции (рис. 4.6, *а*) при $\text{pH}^* 4,0\text{--}5,5$ и гетероадагуляции (рис. 4.6, *б*) при $\text{pH}^* 5,6\text{--}5,9$.

Особенности применения высокосмоляных ГМК. Из рис. 4.4 и 4.5 видно, что СТУ, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции гидродисперсий ТМВС-2Н (кривая б) и Sacocell-309

(кривая 7), не превышает 80%, что можно объяснить механическим удержанием их в структуре бумаги и картона. Впитываемость при одностороннем смачивании превышает 20 г/м^2 (кривая 6) и 26 г/м^2 (кривая 7). Процесс канифольной проклейки протекает в режиме *гомокоагуляции*.

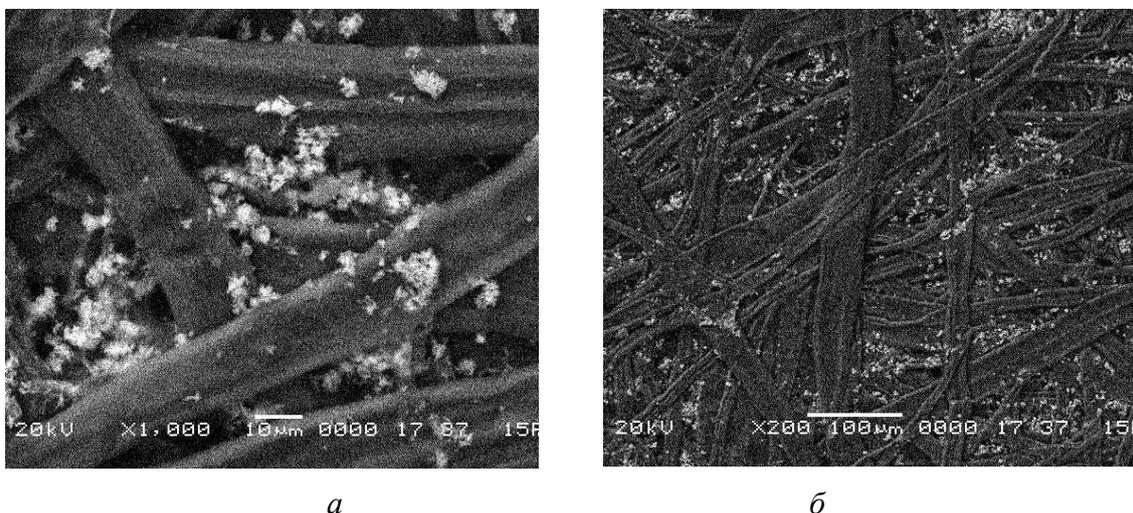


Рис. 4.6. Микрофотографии образцов бумаги, проклеенных в режимах:
а – гомокоагуляции; *б* – гетероадагуляции

Гетероадагуляция пептизированных частиц происходит в дисперсной системе «целлюлозные волокна – ТМВС-2Н – электролит» при $\text{pH}^* 6,5\text{--}7,2$, когда в ней содержится электролит в количестве $2,7 < C_{\text{эл}} < 4,1$. В дисперсной системе «целлюлозные волокна – Sacocell-309 – электролит» должен присутствовать электролит в количестве $3,2 < C_{\text{эл}} < 7,2$, обеспечивающий $\text{pH}^* 5,7\text{--}6,0$.

Степень удержания пептизированных частиц, как видно из рис. 4.4, *в*, достигает 95–97% для гидродисперсии ТМВС-2Н (кривая 6) и 85–88% для гидродисперсии Sacocell-309 (кривая 7). Поэтому смещение процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции к режиму *гетероадагуляции* за счет обеспечения пептизации коагулятов позволяет, по нашему мнению, значительно увеличить гидрофобность образцов бумаги, так как снижается впитываемость при одностороннем смачивании до $6\text{--}10 \text{ г/м}^2$ при проклейке бумаги и картона гидродисперсией ТМВС-2Н (кривая 6) и до $10\text{--}12 \text{ г/м}^2$ при проклейке гидродисперсией Sacocell-309 (кривая 7).

Во второй области быстрой коагуляции высокосмоляных ГМК (область III на рис. 4.5) образуются крупнодисперсные и разнове-

ликие коагуляты. Основной причиной, на наш взгляд, является изменение структуры пептизированных частиц и нарушение их агрегативной устойчивости. Поэтому избыточное содержание в дисперсной системе электролита и одновременное смещение ее рН* из нейтральной области в кислую усиливает степень агрегирования коагулюмов и, следовательно, увеличиваются размеры коагулятов. Степень удержания коагулятов уменьшается до 60–70%. Процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме *гомокоагуляции*.

Пептизированные частицы в отличие от коагулятов обладают высокими адгезионными свойствами Y_4 и Y_5 (табл. 4.14). Это объясняет повышенную степень удержания их в структуре бумаги и картона и, следовательно, увеличение гидрофобности Y_2 и Y_3 . В табл. 4.14 приняты следующие условные обозначения: R_0 – содержание дисперсной фазы ГМК в системе, % от абсолютно сухого волокна; $C_{эл}$ – содержание электролита с рН 2,70 (95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$), % от абсолютно сухого волокна; Y_1 – рН* системы перед ее обезвоживанием; Y_2 – степень проклейки по штриховому методу, мм; Y_3 – впитываемость при одностороннем смачивании, г/м²; Y_4 – поглощение энергии при разрыве образцов бумаги, Дж/м²; Y_5 – индекс поглощения энергии при разрыве, мДж/г; Y_6 – разрывная длина, м. Кроме того, смещение процесса канифольной проклейки системы из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции способствует максимальному сохранению межволоконных сил связей, что способствует повышению прочности Y_6 бумаги и картона.

Из табл. 4.14 видно, что гидрофобность, прочность и специальные свойства образцов бумаги, содержащих пептизированные частицы и проклеенных в режиме гетероадагуляции, значительно превосходят аналогичные показатели качества образцов бумаги, содержащих коагуляты и проклеенных в режиме гомокоагуляции.

В табл. 4.15 представлены гидрофобность, прочность и специальные свойства образцов бумаги, содержащих пептизированные частицы. При этом рассматриваются дисперсные системы, отличающиеся содержанием форм ГСА в растворе добавляемого электролита.

Сопоставительный анализ результатов исследований, представленных в табл. 4.15, свидетельствует о высоком качестве образцов бумаги, содержащих пептизированные частицы и, следовательно, проклеенных в кислой и нейтральной средах в режиме гетероадагуляции.

Качество образцов бумаги, проклеенных в режимах гомотокоагуляции и гетероадагуляции

| Состав дисперсной системы $S_{эл}$ | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги | рН* Y_1 | Качество образцов бумаги | | | | | |
|--|------------------------------|------------------------|-----------|--------------------------|-------|-------|-------------|-------------|--|
| | | | | Y_2 | Y_3 | Y_4 | Y_5 | Y_6 | |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ</i> | | | | | | | | | |
| 1,9–2,8 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 6,0–6,5 | 1,0–1,4 | 26–34 | 54–56 | 615–630 | 5 700–5 850 | |
| 2,9–3,6 | Пептизированные час-тицы | Отсутствуют | | | | | | | |
| 3,7–6,5 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 4,0–5,5 | 1,2–1,6 | 22–36 | 49–53 | 590–620 | 6 000–6 300 | |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2</i> | | | | | | | | | |
| 2,4–7,0 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 4,6–7,4 | 1,6–1,8 | 23–26 | 84–86 | 950–1 000 | 8 800–9 000 | |
| 7,1–9,0 | Пептизированные час-тицы | Отсутствуют | | | | | | | |
| 9,1–14,0 | Коагуляты | Отсутствуют | | | | | | | |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н</i> | | | | | | | | | |
| 1,3–2,2 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 7,3–7,5 | 1,4–1,8 | 20–30 | 52–54 | 600–770 | 6 200–6 350 | |
| 2,7–4,1 | Пептизированные час-тицы | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 2,0–2,4 | 12–15 | 55–58 | 760–800 | 6 400–6 550 | |
| 7,5–14,0 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 5,0–6,4 | 1,4–1,8 | 18–26 | 25–38 | 350–500 | 5 000–5 700 | |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии Sasocell-309</i> | | | | | | | | | |
| 1,2–2,7 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 6,1–6,5 | 0,6–1,4 | 21–49 | 59–62 | 790–910 | 7 000–7 300 | |
| 3,2–7,2 | Пептизированные час-тицы | Гетероадагуляция | 5,7–6,0 | 2,0–2,2 | 16–19 | 63–73 | 1 110–1 125 | 7 400–7 700 | |
| 8,5–14,0 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 5,0–5,6 | 1,6–1,8 | 19–22 | 58–61 | 700–750 | 6 700–6 800 | |

Примечание. Расход ГМК был постоянным и составлял 1,5% от абсолютно сухого волокна.

**Свойства образцов бумаги в зависимости от условий обеспечения
пептизации коагулятов и свойств пептизованных частиц**

| Наименование параметра | Значение параметра | | | | | |
|---|--------------------|----------------------|----|----------------------|---------|----------------------|
| | ТМВС-2 | ТМВС-2Н | ТМ | Sacocell-309 | ТМАС-3Н | ЖМ |
| <i>Применение раствора электролита с рН 1,95 (100% Al(H₂O)₆³⁺)</i> | | | | | | |
| Условия обеспечения пептизации коагулятов: | | | | | | |
| – содержание ГМК R ₀ , % | | 1,5 | | 1,5 | | 1,5 |
| – содержание электролита C _{эл} , % | | 2,5–3,8 | | 2,6–4,0 | | 3,2–4,4 |
| – соотношение R ₀ : C _{эл} | | 1 : 2,53 | | 1 : 2,66 | | 1 : 2,95 |
| – рН* дисперсной системы Y ₁ | | 6,5–7,2 | | 6,5–7,2 | | 5,3–5,6 |
| Характер процесса пептизации коагулятов | | Частичная пептизация | | Частичная пептизация | | Частичная пептизация |
| Свойства пептизованных частиц: | | | | | | |
| – размер d _л , нм | | 260–440 | | 185–700 | | 196–355 |
| – ξ-потенциал, мВ | | +23 | | +27 | | +25 |
| – агрегативная устойчивость | | Низкая | | Высокая | | Средняя |
| Свойства образцов бумаги: | | | | | | |
| – степень проклейки Y ₂ , мм | | 2,0–2,4 | | 2,0–2,2 | | 1,8–2,0 |
| – впитываемость Y ₃ , г/м ² | | 14–16 | | 14–18 | | 16–22 |
| – усилие при разрыве Y ₄ , Н | | 62–63 | | 70–72 | | 56–59 |
| – сопротивление разрыву Y ₅ , кН/м | | 4,0–4,3 | | 4,6–4,8 | | 3,8–4,0 |
| – индекс сопротивления разрыву Y ₆ , Н·м/г | | 59–62 | | 63–68 | | 55–58 |
| – разрывная длина Y ₇ , м | | 6 100–6 200 | | 6 550–6 800 | | 5 800–6 000 |
| – поглощение энергии при разрыве Y ₈ , Дж/м ² | | 56–60 | | 60–62 | | 48–50 |

| Наименование параметра | Значение параметра | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | ТМВС-2 | ТМВС-2Н | ТМ | Sacocell-309 | ТМАС-3Н | ЖМ |
| <i>Применение раствора электролита с рН 3,50 (90% Al(H₂O)₆³⁺ и 10% Al(H₂O)₅(OH)²⁺)</i> | | | | | | |
| Условия обеспечения пептизации коагулятов: | | | | | | |
| – содержание ГМК R ₀ , % | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| – содержание электролита C _{э_{ль}} , % | 2,8–4,2 | 3,2–4,6 | 3,5–7,5 | 3,0–4,3 | 3,6–4,8 | 3,6–4,8 |
| – соотношение R ₀ : C _{э_л} | 1 : 2,13 | 1 : 3,07 | 1 : 5,00 | 1 : 2,86 | 1 : 3,20 | 1 : 3,20 |
| – рН* дисперсной системы Y ₁ | 6,5–7,2 | 5,6–5,9 | 5,7–6,0 | 6,5–7,2 | 5,3–5,6 | 5,3–5,6 |
| Характер процесса пептизации коагулятов | Частичная пептизация |
| Свойства пептизованных частиц: | | | | | | |
| – размер d _л , нм | 180–400 | 190–250 | 216–300 | 300–580 | 320–565 | 320–565 |
| – ζ-потенциал, мВ | +26 | +25 | +35 | +33 | +23 | +23 |
| – агрегативная устойчивость | Низкая | Средняя | Средняя | Средняя | Низкая | Низкая |
| Свойства образцов бумаги: | | | | | | |
| – степень проклейки Y ₂ , мм | 2,2–2,4 | 2,2–2,4 | 2,0–2,2 | 2,2–2,4 | 2,2–2,4 | 2,2–2,4 |
| – впитываемость Y ₃ , г/м ² | 11–13 | 15–17 | 13–18 | 12–16 | 14–16 | 14–16 |
| – усилие при разрыве Y ₄ , Н | 72–75 | 68–72 | 80–82 | 78–80 | 69–73 | 69–73 |
| – сопротивление разрыву Y ₅ , кН/м | 4,8–5,1 | 4,6–4,7 | 5,2–5,3 | 4,8–5,2 | 4,8–5,0 | 4,8–5,0 |
| – индекс сопротивления разрыву Y ₆ , Н·м/г | 68–70 | 65–66 | 75–76 | 77–80 | 67–70 | 67–70 |
| – разрывная длина Y ₇ , м | 6 800–7 500 | 6 300–6 700 | 7 700–7 850 | 7 600–7 800 | 6 350–6 780 | 6 350–6 780 |
| – поглощение энергии при разрыве Y ₈ , Дж/м ² | 70–74 | 65–70 | 78–80 | 72–80 | 66–71 | 66–71 |

Коагуляты не пептизируются

| Наименование параметра | Значение параметра | | | | | |
|---|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| | ТМВС-2 | ТМВС-2Н | ТМ | Sacocell-309 | ТМАС-3Н | ЖМ |
| <i>Применение раствора электролита с рН 4,30 (85% Al(H₂O)₆³⁺, 10% Al(H₂O)₅(OH)²⁺ и 5% Al(H₂O)₄(OH)₂⁺)</i> | | | | | | |
| Условия обеспечения пептизации коагулятов: | | | | | | |
| – содержание ГМК R ₀ , % | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | |
| – содержание электролита C _{эл} , % | 3,1–4,5 | 4,0–4,8 | 4,0–7,8 | 4,0–7,8 | 3,6–4,8 | |
| – соотношение R ₀ : C _{эл} | 1 : 3,00 | 1 : 3,20 | 1 : 5,20 | 1 : 5,20 | 1 : 3,20 | |
| – рН* дисперсной системы Y ₁ | 6,5–7,2 | 5,6–5,9 | 5,7–6,0 | 5,7–6,0 | 6,5–7,2 | |
| Характер процесса пептизации коагулятов | Полная пептизация | Частичная пептизация | Частичная пептизация | Частичная пептизация | Полная пептизация | |
| Свойства пептизованных частиц: | | | | | | |
| – размер d _п , нм | 180–250 | 190–250 | 216–500 | 216–500 | 185 | Коагуляты не пептизируются |
| – ζ-потенциал, мВ | +35 | +26 | +32 | +32 | +37 | |
| – агрегативная устойчивость | Высокая | Средняя | Низкая | Низкая | Высокая | |
| Свойства образцов бумаги: | | | | | | |
| – степень проклейки Y ₂ , мм | 2,4 | 2,4 | 1,6 | 1,6 | 2,4 | |
| – впитываемость Y ₃ , г/м ² | 10–12 | 11–15 | 20–23 | 20–23 | 11–13 | |
| – усилие при разрыве Y ₄ , Н | 86–90 | 67–71 | 78–80 | 78–80 | 86–89 | |
| – сопротивление разрыву Y ₅ , кН/м | 5,3–5,5 | 4,4–4,6 | 5,2–5,4 | 5,2–5,4 | 5,5–5,7 | |
| – индекс сопротивления разрыву Y ₆ , Н·м/г | 78–79 | 66–69 | 75–77 | 75–77 | 80–83 | |
| – разрывная длина Y ₇ , м | 7 600–7 800 | 6 450–6 800 | 7 700–8 050 | 7 700–8 050 | 8 020–8 250 | |
| – поглощение энергии при разрыве Y ₈ , Дж/м ² | 75–80 | 60–64 | 74–78 | 74–78 | 81–83 | |

Таким образом, установленные закономерности влияния пептизированных частиц на качество бумаги и картона от вида нейтральных и высокосмоляных ГМК позволяют повысить эффективность канифольной проклейки за счет обеспечения пептизации коагулятов и осуществления процесса проклейки в режиме гетероадагуляции.

В отличие от коагулятов пептизированные частицы обладают высокими адгезионными свойствами, что объясняет повышение степени удержания проклеивающих комплексов $СТУ_k$ от 46–60 до 80–83% при проклейке в кислой среде и от 65–70 до 95–97% при проклейке в нейтральной среде [168–174]. Степень проклейки бумаги по штриховому методу находится в пределах 2,2–2,4 мм, впитываемость при одностороннем смачивании не превышает 17 г/м². Усилие при разрыве образцов бумаги превышает 70 Н, сопротивление разрыву составляет более 4,6 кН/м, индекс сопротивления разрыву – более 63 Н·м/г и разрывная длина – не менее 6500 м, индекс поглощения энергии при разрыве – более 820 мДж/г, модуль Юнга (модуль эластичности) – более 6,4 ГПа, жесткость при разрыве – более 600 кН/м и индекс жесткости при разрыве – более 8,5 кН·м/г.

Свойства бумаги и картона при проклейке волокнистой суспензии в кислой и нейтральной средах в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции. Вид и размеры проклеивающих комплексов оказывают заметное влияние на гидрофобность, прочность, межволоконные силы связей, эластичность и жесткость бумаги и картона.

Гидрофобность бумаги и картона. В табл. 4.16 представлены данные по влиянию режимов гомокоагуляции и гетероадагуляции при канифольной проклейке бумаги и картона с использованием нейтральных (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляных (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) ГМК на степень проклейки по штриховому методу Y_2 , мм, и впитываемость при одностороннем смачивании Y_3 , г/м². Расход ГМК R_0 был постоянным и составлял 1,5% от абсолютно сухого волокна.

Из табл. 4.16 видно, что образцы бумаги, содержащие пептизированные частицы и проклеенные в режиме гетероадагуляции, имеют высокую степень проклейки по штриховому методу (2,2–2,4 мм) и низкую впитываемость при одностороннем смачивании (11–15 г/м²). Коагуляты, наоборот, снижают степень проклейки по штриховому методу до 0,8–1,6 мм и повышают впитываемость при одностороннем смачивании до 25–40 г/м².

Установлены следующие особенности влияния режимов проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах на их гидрофобность в зависимости от вида проклеивающих комплексов:

Таблица 4.16

**Гидрофобность образцов бумаги, проклеенных нейтральными и высокоосмоляными ГМК
в режимах гомотагуляции и гетеротагуляции**

| С _{эл} , % | Вид проклеивающих комплексов | Размер проклеивающих комплексов, нм | Режим канифольной проклейки | рН* системы У ₁ | Гидрофобность образцов бумаги | |
|--|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | | У ₂ , мм | У ₃ , г/м ² |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ (d₀ = 190 нм)</i> | | | | | | |
| 2,1-3,1 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 330-2 200 | Гомотагуляция | 6,0-6,5 | 1,2-1,4 | 30-35 |
| 3,2-4,6 | Пептизированные частицы | 190 | Гетеротагуляция | 5,6-5,9 | 2,2-2,4 | 15-17 |
| 4,8-7,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 4 200-5 000 | Гомотагуляция | 4,0-5,5 | 1,4-1,6 | 25-30 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 (d₀ = 175 нм)</i> | | | | | | |
| 2,6-7,3 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 575-5 300 | Гомотагуляция | 4,6-7,4 | 1,4-2,0 | 18-35 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ (d₀ = 196 нм)</i> | | | | | | |
| 2,3-3,2 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 400-2 370 | Гомотагуляция | 5,7-6,8 | 1,6-1,8 | 23-26 |
| 3,6-4,8 | Пептизированные частицы | 320-565 | Промежуточный режим | 5,3-5,6 | 2,0-2,2 | 14-16 |
| 5,0-7,1 | Нелептизирующиеся коагуляты | 2 300-3 500 | Гомотагуляция | 4,3-5,4 | 1,0-1,2 | 30-33 |
| <i>Применение высокоосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (d₀ = 180 нм)</i> | | | | | | |
| 1,7-2,7 | Пептизирующиеся коагуляты | 900-1 620 | Гомотагуляция | 7,3-7,5 | 1,8-2,0 | 14-20 |
| 2,8-4,2 | Пептизированные частицы | 180 | Гетеротагуляция | 6,5-7,2 | 2,4 | 10-12 |
| 8,5-14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 450-2 425 | Гомотагуляция | 5,0-6,4 | 2,0-2,2 | 13-16 |
| <i>Применение высокоосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н (d₀ = 185 нм)</i> | | | | | | |
| 1,8-2,9 | Пептизирующиеся коагуляты | 600-1 080 | Гомотагуляция | 7,3-7,5 | 1,8-2,0 | 15-25 |
| 3,1-4,3 | Пептизированные частицы | 185 | Гетеротагуляция | 6,5-7,2 | 2,4 | 11-13 |
| 8,2-14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 100-1 480 | Гомотагуляция | 5,0-6,4 | 1,8-2,0 | 15-18 |
| <i>Применение высокоосмоляной гидродисперсии Sасosell-309 (d₀ = 216 нм)</i> | | | | | | |
| 1,5-3,0 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 600-2 600 | Гомотагуляция | 6,1-6,5 | 0,8-1,8 | 20-40 |
| 3,5-7,5 | Пептизированные частицы | 216-300 | Промежуточный режим | 5,7-6,0 | 2,0-2,2 | 13-18 |
| 8,8-14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 2 200-3 600 | Гомотагуляция | 5,0-5,6 | 1,6-1,8 | 16-20 |

– в отличие от существующей технологии, когда во второй области быстрой коагуляции ГМК образуются разновеликие и крупнодисперсные электронейтральные коагуляты, предлагается осуществлять полную пептизацию коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК;

– образовавшиеся проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц в отличие от коагулятов улучшают гидрофобность бумаги и картона на 20–30%.

Прочность бумаги и картона. В табл. 4.17 представлены данные по влиянию режимов гомокоагуляции и гетероадагуляции при канифольной проклейке бумаги и картона с использованием нейтральных (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляных (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) ГМК на сопротивление разрыву Y_5 , кН/м, и разрывную длину Y_7 , м.

Из табл. 4.17 видно, что коагуляты снижают прочность бумаги на 15–25%. Установлено, что перевод процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции способствует повышению прочности образцов бумаги, проклеенных в кислой и нейтральной средах. Эта закономерность характерна для нейтральных и высокосмоляных ГМК и объясняется, на наш взгляд, снижением размеров проклеивающих комплексов благодаря пептизации коагулятов. Пептизированные частицы повышают сопротивление разрыву и разрывную длину до 5,3–5,6 кН/м и 6800–7800 м соответственно.

Межволоконные силы связей характеризовали поглощением энергии Y_8 , Дж/м², и индексом поглощения энергии Y_9 , мДж/г, при разрыве образцов бумаги (табл. 4.18).

Получено, что при переводе процесса канифольной проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный нами режим гетероадагуляции пептизированных частиц обеспечивается повышение межволоконных сил связей.

При проклейке бумаги и картона в кислой среде (рН* 5,6–5,9) с использованием нейтральных ГМК при одновременном переводе процесса из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции увеличиваются поглощение энергии при разрыве от 49–52 до 58–60 Дж/м² и индекс поглощения энергии при разрыве от 690–715 до 1100–1150 мДж/г.

При использовании высокосмоляных ГМК для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде (рН* 6,5–7,2) при одновременном переводе процесса из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции повышаются поглощение энергии при разрыве от 60–73 до 75–80 Дж/м² и индекс поглощения энергии при разрыве от 900–1020 до 1040–1100 мДж/г.

**Прочность образцов бумаги, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК
в режимах гомотагуляции и гетеротагуляции**

| С _{эл} , % | Вид проклеивающих комплексов | Размер проклеивающих комплексов, нм | Режим канифольной проклейки | рН* системы Y ₁ | Прочность образцов бумаги | |
|---|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|
| | | | | | Y ₅ , кН/м | Y ₇ , м |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ (d₀ = 190 нм)</i> | | | | | | |
| 2,1-3,1 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 330-2 200 | Гомотагуляция | 6,0-6,5 | 4,3-4,5 | 5 400-5 750 |
| 3,2-4,6 | Пептизированные частицы | 190 | Гетеротагуляция | 5,6-5,9 | 5,4-5,6 | 6 800-7 000 |
| 4,8-7,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 4 200-5 000 | Гомотагуляция | 4,0-5,5 | 3,8-4,2 | 5 000-5 200 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 (d₀ = 175 нм)</i> | | | | | | |
| 2,6-7,3 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 575-5 300 | Гомотагуляция | 4,6-7,4 | 4,2-5,1 | 4 800-5 900 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ (d₀ = 196 нм)</i> | | | | | | |
| 2,3-3,2 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 400-2 370 | Гомотагуляция | 5,7-6,8 | 4,2-4,4 | 5 400-5 750 |
| 3,6-4,8 | Пептизированные частицы | 320-565 | Промежуточный режим | 5,3-5,6 | 4,9-5,3 | 6 200-6 500 |
| 5,0-7,1 | Непептизирующиеся коагуляты | 2 300-3 500 | Гомотагуляция | 4,3-5,4 | 4,0-4,2 | 4 800-5 200 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (d₀ = 180 нм)</i> | | | | | | |
| 1,7-2,7 | Пептизирующиеся коагуляты | 900-1 620 | Гомотагуляция | 7,3-7,5 | 4,7-5,2 | 6 600-7 500 |
| 2,8-4,2 | Пептизированные частицы | 180 | Гетеротагуляция | 6,5-7,2 | 5,3-5,5 | 7 600-7 800 |
| 8,5-14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 450-2 425 | Гомотагуляция | 5,0-6,4 | 4,2-4,4 | 6 200-6 500 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н (d₀ = 185 нм)</i> | | | | | | |
| 1,8-2,9 | Пептизирующиеся коагуляты | 600-1 080 | Гомотагуляция | 7,3-7,5 | 4,8-5,0 | 6 250-6 400 |
| 3,1-4,3 | Пептизированные частицы | 185 | Гетеротагуляция | 6,5-7,2 | 5,3-5,5 | 7 500-7 750 |
| 8,2-14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 100-1 480 | Гомотагуляция | 5,0-6,4 | 4,6-4,8 | 6 000-6 400 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии Sасosell-309 (d₀ = 216 нм)</i> | | | | | | |
| 1,5-3,0 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 600-2 600 | Гомотагуляция | 6,1-6,5 | 4,1-4,3 | 6 100-6 400 |
| 3,5-7,5 | Пептизированные частицы | 216-300 | Промежуточный режим | 5,7-6,0 | 5,0-5,2 | 7 200-7 500 |
| 8,8-14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 2 200-3 600 | Гомотагуляция | 5,0-5,6 | 3,8-4,0 | 5 800-6 000 |

**Межволоконные силы связей в образцах бумаги, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК
в режимах гомотагуляции и гетеротагуляции**

| С _{эп} , % | Вид проклеивающих комплексов | Размер проклеивающих комплексов, нм | Режим канифольной проклейки | рН* системы | Межволоконные силы связей | |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------|------------------------------------|------------------------|
| | | | | | У ₈ , Дж/м ² | У ₉ , МДж/Г |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ (d₀ = 190 нм)</i> | | | | | | |
| 2,1–3,1 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 330–2 200 | Гомотагуляция | 6,0–6,5 | 49–52 | 690–715 |
| 3,2–4,6 | Пептизированные частицы | 190 | Гетеротагуляция | 5,6–5,9 | 58–60 | 1 100–1 150 |
| 4,8–7,0 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 4 200–5 000 | Гомотагуляция | 4,0–5,5 | 45–47 | 670–690 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 (d₀ = 175 нм)</i> | | | | | | |
| 2,6–7,3 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 1 575–5 300 | Гомотагуляция | 4,6–7,4 | 40–54 | 480–520 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ (d₀ = 196 нм)</i> | | | | | | |
| 2,3–3,2 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 400–2 370 | Гомотагуляция | 5,7–6,8 | 44–48 | 550–600 |
| 3,6–4,8 | Пептизированные частицы | 320–565 | Промежуточный режим | 5,3–5,6 | 66–71 | 690–720 |
| 5,0–7,1 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 2 300–3 500 | Гомотагуляция | 4,3–5,4 | 34–38 | 430–500 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (d₀ = 180 нм)</i> | | | | | | |
| 1,7–2,7 | Пептизирующиеся коагуляты | 900–1 620 | Гомотагуляция | 7,3–7,5 | 63–73 | 930–1 020 |
| 2,8–4,2 | Пептизированные частицы | 180 | Гетеротагуляция | 6,5–7,2 | 75–80 | 1 050–1 100 |
| 8,5–14,0 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 1 450–2 425 | Гомотагуляция | 5,0–6,4 | 45–55 | 670–720 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н (d₀ = 185 нм)</i> | | | | | | |
| 1,8–2,9 | Пептизирующиеся коагуляты | 600–1 080 | Гомотагуляция | 7,3–7,5 | 59–63 | 900–980 |
| 3,1–4,3 | Пептизированные частицы | 185 | Гетеротагуляция | 6,5–7,2 | 74–78 | 1 040–1 090 |
| 8,2–14,0 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 1 100–1 480 | Гомотагуляция | 5,0–6,4 | 52–56 | 680–720 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии Sasocell-309 (d₀ = 216 нм)</i> | | | | | | |
| 1,5–3,0 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 600–2 600 | Гомотагуляция | 6,1–6,5 | 60–65 | 880–1000 |
| 3,5–7,5 | Пептизированные частицы | 216–300 | Промежуточный режим | 5,7–6,0 | 70–74 | 1 015–1 040 |
| 8,8–14,0 | Нелептитизирующиеся коагуляты | 2 200–3 600 | Гомотагуляция | 5,0–5,6 | 42–45 | 650–720 |

Эластичность бумаги и картона характеризовали модулем Юнга (модуль эластичности) (табл. 4.19).

Видно, что при переводе процесса канифольной проклейки бумаги из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный нами режим гетероадагуляции обеспечивается заметное повышение эластичности продукции.

Получено, что эластичность бумаги и картона повышается от 6,0–6,3 до 7,3–7,5 ГПа при использовании нейтральных ГМК (проклейка в кислой среде при рН* 5,6–5,9) и от 6,1–7,7 до 7,8–8,2 ГПа при использовании высокосмоляных ГМК (проклейка в нейтральной среде при рН* 6,5–7,2).

В отличие от коагулятов пептизированные частицы повышают эластичность бумаги на 20–22% при проклейке в кислой среде и на 23–28% – в нейтральной среде.

Жесткость и индекс жесткости при разрыве бумаги и картона снижаются при переводе процесса канифольной проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный нами режим гетероадагуляции пептизированных частиц (табл. 4.20).

При проклейке бумаги в кислой среде (рН* 5,6–5,9) в режиме гетероадагуляции с использованием нейтральных ГМК жесткость Y_{11} и индекс жесткости Y_{12} снижаются от 700–720 до 500–550 кН/м и от 10,0–10,4 до 8,2–8,4 кН·м/г соответственно. При использовании высокосмоляных ГМК для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде (рН* 6,5–7,2) жесткость и индекс жесткости уменьшаются от 650–670 до 580–610 кН/м и от 9,3–9,8 до 9,5–9,1 кН·м/г соответственно.

В отличие от коагулятов пептизированные частицы снижают жесткость и индекс жесткости бумаги и картона, проклеенных в кислой и нейтральной средах, на 16–18 и 7–10% соответственно. Это имеет важное практическое значение при производстве таких массовых видов бумаги, как обойная, писчая, чертежная, рисовальная, а также при производстве печатных видов бумаги.

Таким образом, при переводе процесса проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции, когда в дисперсной системе присутствуют крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты, в более эффективный режим гетероадагуляции, при котором роль проклеивающих комплексов выполняют мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы, достигаются эффекты, имеющие важное практическое значение. Это связано с улучшением качества бумаги и картона, так как повышаются гидрофобность на 20–30%, прочность на 15–25% и эластичность на 20–22%, а также снижается жесткость на 7–18%.

**Эластичность образцов бумаги, проклеенных нейтральными и высокомолярными ГМК
в режимах гомотоагуляции и гетероадагуляции**

| С _{эль} , % | Вид проклеивающих комплексов | Размер проклеивающих комплексов, нм | Режим канифольной проклейки | рН* системы Y ₁ | Эластичность образцов бумаги Модуль Юнга, ГПа |
|---|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| | | | | | |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ (d₀ = 190 нм)</i> | | | | | |
| 2,1–3,1 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 330–2 200 | Гомотоагуляция | 6,0–6,5 | 6,1–6,3 |
| 3,2–4,6 | Пептизированные частицы | 190 | Гетероадагуляция | 5,6–5,9 | 7,3–7,5 |
| 4,8–7,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 4 200–5 000 | Гомотоагуляция | 4,0–5,5 | 5,8–6,0 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 (d₀ = 175 нм)</i> | | | | | |
| 2,6–7,3 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 575–5 300 | Гомотоагуляция | 4,6–7,4 | 8,0–8,7 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ (d₀ = 196 нм)</i> | | | | | |
| 2,3–3,2 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 400–2 370 | Гомотоагуляция | 5,7–6,8 | 5,5–5,7 |
| 3,6–4,8 | Пептизированные частицы | 320–565 | Промежуточный режим | 5,3–5,6 | 6,1–6,3 |
| 5,0–7,1 | Нелептизирующиеся коагуляты | 2 300–3 500 | Гомотоагуляция | 4,3–5,4 | 3,7–4,1 |
| <i>Применение высокомолярной гидродисперсии ТМВС-2Н (d₀ = 180 нм)</i> | | | | | |
| 1,7–2,7 | Пептизирующиеся коагуляты | 900–1 620 | Гомотоагуляция | 7,3–7,5 | 7,1–7,7 |
| 2,8–4,2 | Пептизированные частицы | 180 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 7,8–8,0 |
| 8,5–14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 450–2 425 | Гомотоагуляция | 5,0–6,4 | 6,4–7,0 |
| <i>Применение высокомолярной гидродисперсии ТМАС-3Н (d₀ = 185 нм)</i> | | | | | |
| 1,8–2,9 | Пептизирующиеся коагуляты | 600–1 080 | Гомотоагуляция | 7,3–7,5 | 7,3–7,5 |
| 3,1–4,3 | Пептизированные частицы | 185 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 7,8–8,2 |
| 8,2–14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 1 100–1 480 | Гомотоагуляция | 5,0–6,4 | 6,1–6,7 |
| <i>Применение высокомолярной гидродисперсии Sasocell-309 (d₀ = 216 нм)</i> | | | | | |
| 1,5–3,0 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 600–2 600 | Гомотоагуляция | 6,1–6,5 | 7,0–7,2 |
| 3,5–7,5 | Пептизированные частицы | 216–300 | Промежуточный режим | 5,7–6,0 | 7,2–7,5 |
| 8,8–14,0 | Нелептизирующиеся коагуляты | 2 200–3 600 | Гомотоагуляция | 5,0–5,6 | 6,8–7,0 |

Жесткость Y_{11} и индекс жесткости Y_{12} при разрыве образцов бумаги, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК в режимах гомотоагуляции и гетероагуляции

| $S_{эл}, \%$ | Вид проклеивающих комплексов | Размер проклеивающих комплексов, нм | Режим канифольной проклейки | pH* системы Y_1 | Y_{11} , кН/м | Y_{12} , кН·м/г |
|--|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМ ($d_0 = 190$ нм)</i> | | | | | | |
| 2,1–3,1 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 330–2 200 | Гомотоагуляция | 6,0–6,5 | 700–720 | 10,0–10,4 |
| 3,2–4,6 | Пептизированные частицы | 190 | Гетероадагуляция | 5,6–5,9 | 500–550 | 8,2–8,4 |
| 4,8–7,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 4 200–5 000 | Гомотоагуляция | 4,0–5,5 | 600–670 | 9,6–9,8 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм)</i> | | | | | | |
| 2,6–7,3 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 575–5 300 | Гомотоагуляция | 4,6–7,4 | 720–800 | 10,4–11,6 |
| <i>Применение нейтральной гидродисперсии ЖМ ($d_0 = 196$ нм)</i> | | | | | | |
| 2,3–3,2 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 400–2 370 | Гомотоагуляция | 5,7–6,8 | 620–630 | 9,2–9,7 |
| 3,6–4,8 | Пептизированные коагуляты | 320–565 | Промежуточный режим | 5,3–5,6 | 590–615 | 8,4–8,6 |
| 5,0–7,1 | Непептизирующиеся коагуляты | 2 300–3 500 | Гомотоагуляция | 4,3–5,4 | 605–615 | 8,8–9,0 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм)</i> | | | | | | |
| 1,7–2,7 | Пептизирующиеся коагуляты | 900–1 620 | Гомотоагуляция | 7,3–7,5 | 650–670 | 9,3–9,8 |
| 2,8–4,2 | Пептизированные частицы | 180 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 580–610 | 8,5–9,1 |
| 8,5–14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 450–2 425 | Гомотоагуляция | 5,0–6,4 | 620–630 | 8,8–9,2 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм)</i> | | | | | | |
| 1,8–2,9 | Пептизирующиеся коагуляты | 600–1 080 | Гомотоагуляция | 7,3–7,5 | 670–700 | 8,8–9,2 |
| 3,1–4,3 | Пептизированные частицы | 185 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 530–550 | 8,2–8,6 |
| 8,2–14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 1 100–1 480 | Гомотоагуляция | 5,0–6,4 | 590–620 | 8,5–9,0 |
| <i>Применение высокосмоляной гидродисперсии Sасосell-309 ($d_0 = 216$ нм)</i> | | | | | | |
| 1,5–3,0 | Пептизирующиеся коагуляты | 1 600–2 600 | Гомотоагуляция | 6,1–6,5 | 630–640 | 8,8–9,0 |
| 3,5–7,5 | Пептизированные коагуляты | 216–300 | Промежуточный режим | 5,7–6,0 | 600–615 | 8,1–8,4 |
| 8,8–14,0 | Непептизирующиеся коагуляты | 2 200–3 600 | Гомотоагуляция | 5,0–5,6 | 615–625 | 8,6–8,8 |

4.3. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – катионный полиэлектролит»

На рис. 4.7 представлены зависимости влияния слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС на гидрофобность Y_1 и влагопрочность Y_2 образцов бумаги (70 г/м^2), проклеенных нейтральной гидродисперсией ТМ (рис. 4.7, а) и высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н (рис. 4.7, б). Аналогичные зависимости получены нами при использовании сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА. Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании их водой $Y_1, \text{ г/м}^2$, а влагопрочность $Y_2, \%$, определяли по выражению $Y_2 = (P_{\text{вл}}/P_{\text{сух}})100$, где $P_{\text{вл}}$ и $P_{\text{сух}}$ – разрушающее усилие образцов бумаги во влажном и сухом состояниях соответственно, Н.

Образцы бумаги изготавливали из целлюлозы сульфатной белевой из хвойной древесины (ГОСТ 9571-89), размолотой в лабораторном ролле при концентрации 1,0% до степени помола 40°ШР . Проба волокнистой суспензии содержала постоянное количество целлюлозных волокон (2,2 г), воды (218,0 г) и дисперсной фазы ГМК ($R_0 = 1,5\%$ от абсолютно сухого волокна). Содержание слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС $R_{\text{ППЭС}}$ увеличивали от 0,5 до 1,4% от абсолютно сухого волокна. После равномерного распределения частиц дисперсной фазы ГМК в волокнистой суспензии в нее дозировали полиэлектролит, проявляющий коагулирующее действие. Для сравнения были изготовлены и испытаны образцы бумаги, не содержащие полиэлектролита ($R_{\text{ППЭС}} = 0$).

Протекание процесса проклейки волокнистой суспензии в режиме гомокоагуляции не позволяет придать бумаге требуемую гидрофобность Y_1 , которая превышает 55 г/м^2 (проклейка в кислой среде) и 45 г/м^2 (проклейка в нейтральной среде).

Установлено, что катионные полиэлектролиты повышают влагопрочность Y_2 до 10% (проклейка в кислой среде) и до 13% (проклейка в нейтральной среде). Поэтому процессы проклейки и придания бумаге влагопрочности являются, по нашему мнению, конкурирующими. Проклейка волокнистой суспензии в режиме гомокоагуляции в присутствии катионных полиэлектролитов ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА ухудшает гидрофобность бумаги и картона.

Таким образом, слабоосновные (ППЭС) и сильноосновные (ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА) катионные полиэлектролиты

оказывают коагулирующее действие на нейтральные и высокосмоляные ГМК. Поэтому процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции, что снижает гидрофобность бумаги и картона [115, 116, 250–252]. Однако слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС, как будет показано далее, при строго определенных условиях может участвовать в процессе пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции ГМК в присутствии электролита. Для этого необходимо сначала в присутствии электролита получить коагуляты, способные к пептизации, а затем обеспечить их пептизацию в присутствии пептизирующих катионов, роль которых выполняют гексаакваалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и макромолекулы слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС.

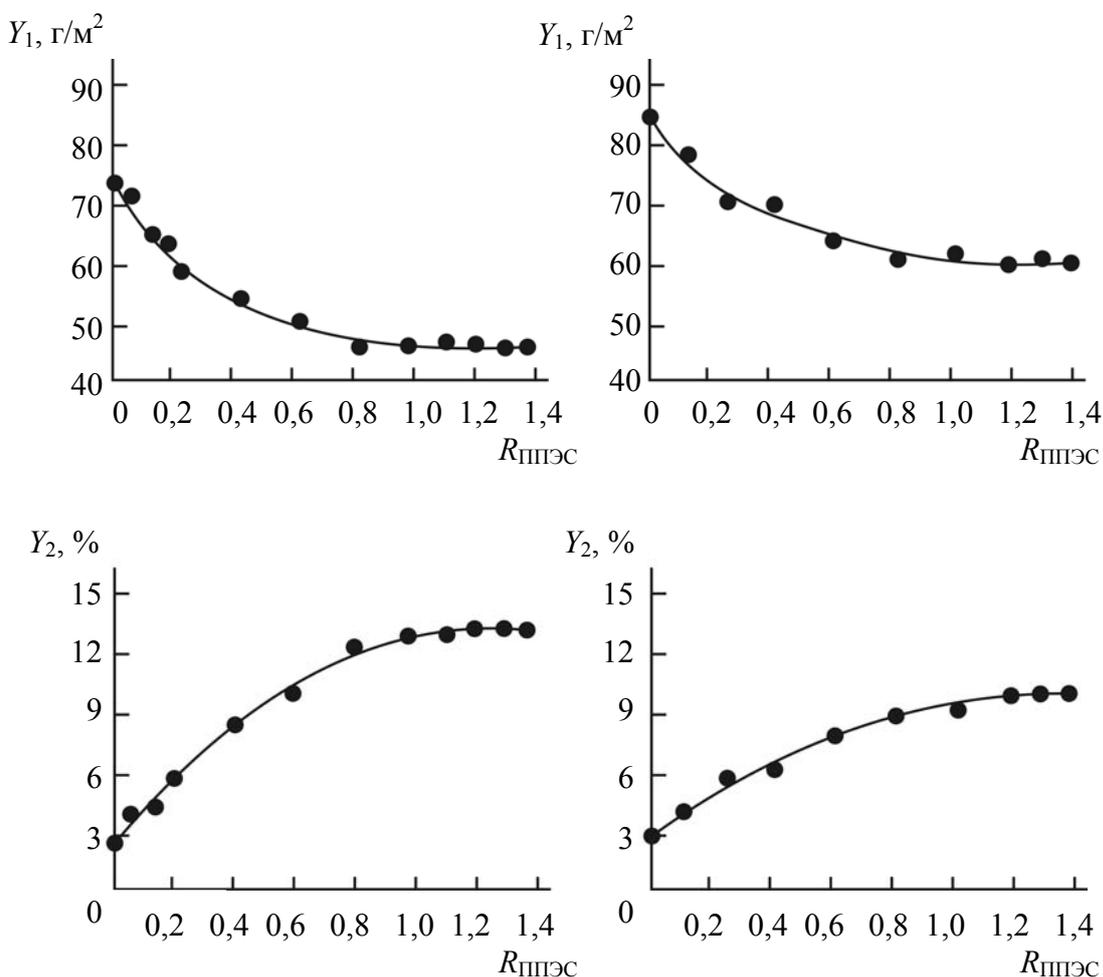


Рис. 4.7. Гидрофобность Y_1 , г/м², и влагопрочность Y_2 , %, образцов бумаги в зависимости от содержания катионного полиэлектролита ППЭС $R_{ППЭС}$, % от абсолютно сухого волокна, и вида ГМК:
a – нейтральная гидродисперсия ТМ; *б* – высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н

4.4. Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия модифицированной канифоли – электролит – катионный полиэлектролит»

Научный и практический интерес представляют закономерности изменения свойств бумаги и картона в зависимости от последовательности добавления в волокнистую суспензию ГМК, электролита и катионного полиэлектролита. Нами установлено, что дополнительное присутствие катионного полиэлектролита в дисперсной системе может оказывать не только флокулирующее, но и пептизирующее действие.

Актуальность представляет технология обеспечения гетероадагуляции пептизированных частиц при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах в присутствии катионного полиэлектролита.

Объектом исследования являлись образцы бумаги массой 70 г/м^2 , отличающиеся последовательностью введения в волокнистую суспензию ГМК, электролита и катионного полиэлектролита. В качестве волокнистого сырья применяли макулатуру марки МС-1, размолотую в лабораторном ролле до степени помола 40°ШР ; для размола отбирали $44,0 \text{ г}$ макулатуры и $4000,0 \text{ г}$ воды. Отобранные пробы волокнистой суспензии содержали $2,2 \text{ г}$ волокна и $218,0 \text{ г}$ воды. Содержание в 1%-ной волокнистой суспензии дисперсной фазы ГМК R_0 , % от абсолютно сухого волокна, и электролита $C_{\text{эл}}$, % от абсолютно сухого волокна, (с известным качественным и количественным распределением в нем форм ГСА) было постоянным и составляло $0,033 \text{ г}$ ($R_0 = 1,5$) и $0,042 \text{ г}$ ($C_{\text{эл}} = 1,9$) соответственно. Содержание в дисперсной системе катионного полиэлектролита R увеличивали от нуля до $11,0 \text{ г}$, т. е. R повышали до $0,05\%$ от абсолютно сухого волокна.

Химикаты в волокнистую суспензию вводили в следующей последовательности:

- 1 – ГМК → электролит → катионный полиэлектролит;
- 2 – ГМК → катионный полиэлектролит → электролит;
- 3 – катионный полиэлектролит → ГМК → электролит.

В качестве ГМК применяли 2,0%-ную высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97). В качестве электролита применяли 5%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), имеющий рН 2,70 (содержит 95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$). В качестве катионных полиэлектролитов применяли ППЭС (слабоосновной), ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА (сильноосновные).

Они отличались структурой мономеров, степенью полимеризации, молекулярной массой, коагулирующим и пептизирующим действием. Концентрация растворов полиэлектролитов была постоянной и составляла 1,0%.

Образцы бумаги изготавливали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия). После обезвоживания их сначала сушили при температуре 105°C в течение 4 мин, а затем для спекания и плавления проклеивающих комплексов их термообработывали при 125°C в течение одной минуты.

Гидрофобность образцов бумаги характеризовали поглощением воды путем одностороннего смачивания их водой Y_1 , г/м², и степенью проклейки по штриховому методу Y_2 , мм, которые определяли по ГОСТ 12605-82Е и ГОСТ 6658-75Е соответственно.

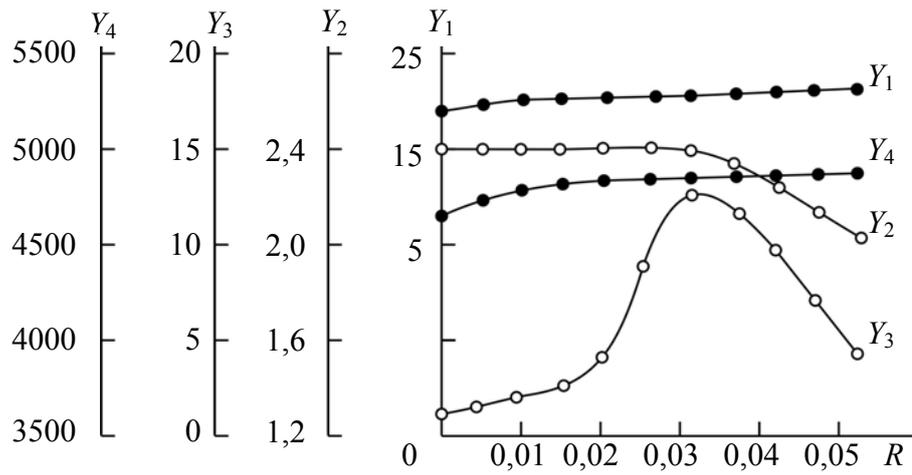
Качество образцов бумаги определяли по стандарту SCAN P38 на разрывной машине (фирма «Lorentzen & Wettre», Швеция) и характеризовали влагопрочностью Y_3 , %, и разрывной длиной Y_4 , м.

Зависимости изменения свойств образцов бумаги $Y_i = f(R)$ при различной последовательности введения химикатов в волокнистую суспензию представлены на рис. 4.8–4.10 (*a* – последовательность 1, *b* – последовательность 2; *в* – последовательность 3). Кроме этого определяли содержание волокна в регистровой воде C , мг/л, и степень его удержания $СТУ_v$, %, а также изучали влияние катионных полиэлектролитов на удержание проклеивающих комплексов $СТУ_k$, %. Зависимости $C = f(R)$ представлены на рис. 4.11, а на рис. 4.12–4.14 – зависимости $СТУ_v = f(R)$ и $СТУ_k = f(R)$ для катионных полиэлектролитов ППЭС, ПДМДААХ и ДМАПА соответственно.

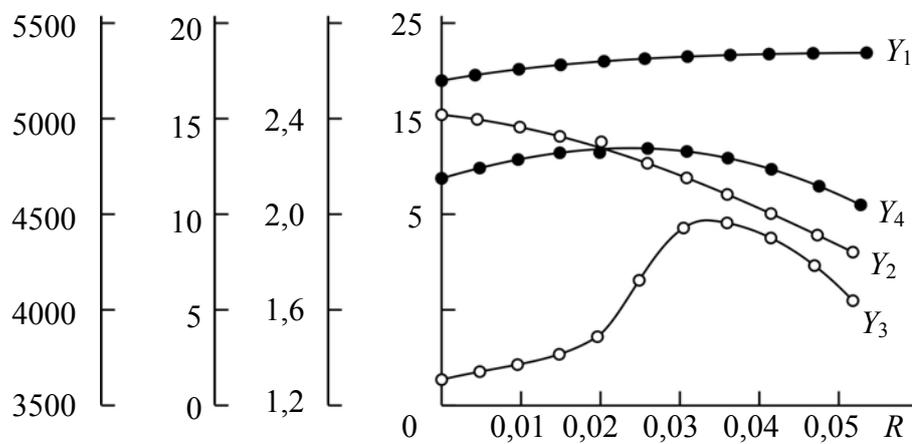
Из рис. 4.8 видно, что при увеличении содержания в дисперсной системе ППЭС от нуля до 0,03% от абсолютно сухого волокна качество образцов бумаги заметно улучшается; особенно ярко это проявляется при последовательном введении в волокнистую суспензию химикатов по схеме ГМК → электролит → ППЭС. Это обеспечивает образцам бумаги высокие показатели качества: $Y_1 = 17,5$ г/м², $Y_2 = 2,4$ мм, $Y_3 = 12,5\%$ и $Y_4 = 4950$ м.

Достижимый положительный эффект можно объяснить тем, что сначала при коллоидно-химическом взаимодействии дисперсной фазы ГМК с $Al(H_2O)_6^{3+}$ образуются коагуляты. Последующее добавление в систему ППЭС приводит к пептизации коагулятов.

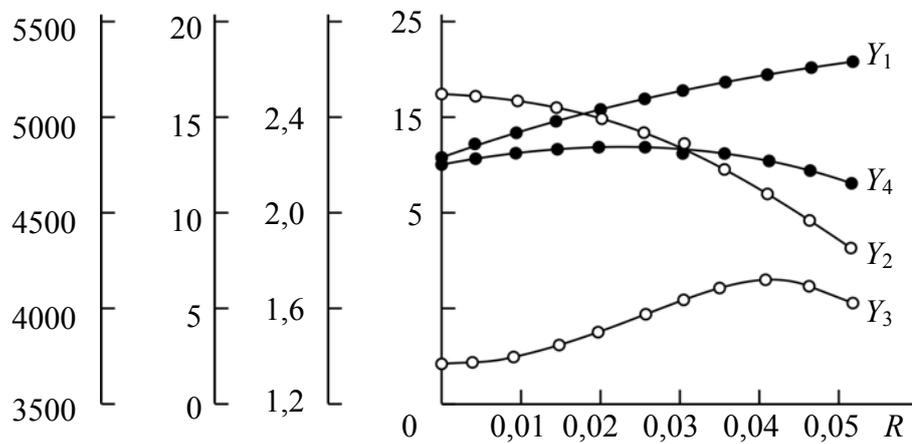
Полученные пептизированные частицы равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности волокон, что обеспечивает повышение гидрофобности образцов бумаги.



a

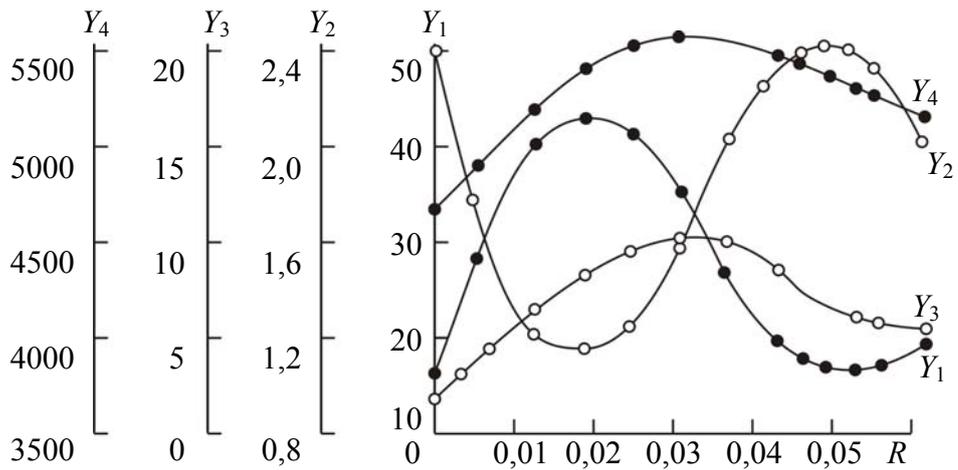


б

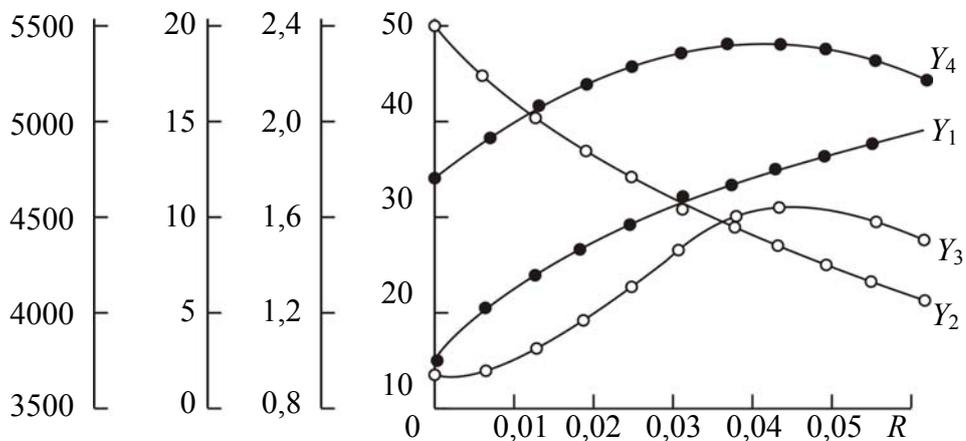


в

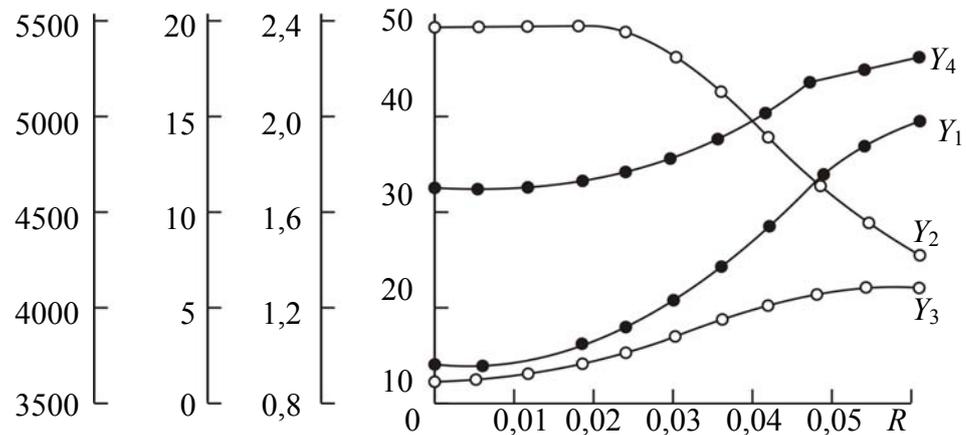
Рис. 4.8. Качество образцов бумаги (Y_1 – Y_4) в зависимости от содержания в системе ППЭС R , % от абсолютно сухого волокна, и последовательности введения в нее химикатов:
a – последовательность 1; *б* – последовательность 2;
в – последовательность 3



a

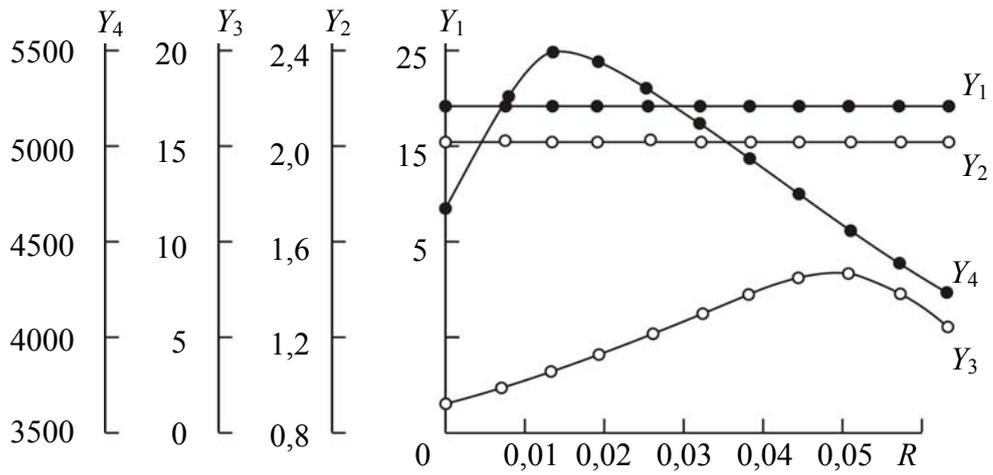


б

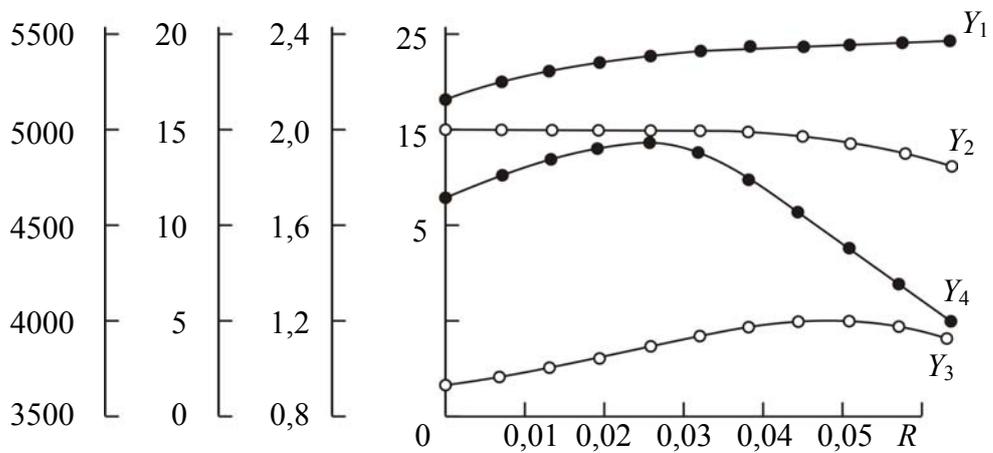


в

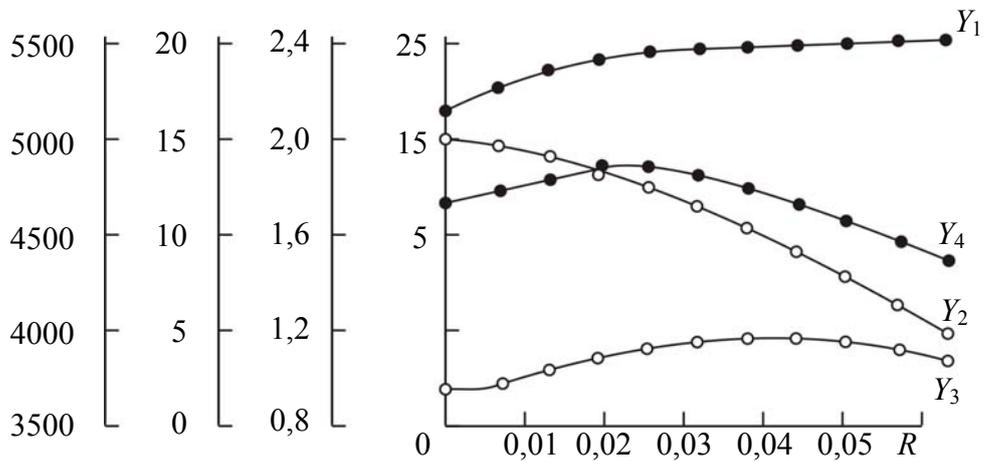
Рис. 4.9. Качество образцов бумаги (Y_1 – Y_4) в зависимости от содержания в системе ПДМДААХ R , % от абсолютно сухого волокна, и последовательности введения в нее химикатов:
a – последовательность 1; *б* – последовательность 2;
в – последовательность 3



a



б



в

Рис. 4.10. Качество образцов бумаги (Y_1 – Y_4) в зависимости от содержания в системе СА МХ ДМАПА R , % от абсолютно сухого волокна и последовательности введения в нее химикатов:
a – последовательность 1; *б* – последовательность 2;
в – последовательность 3

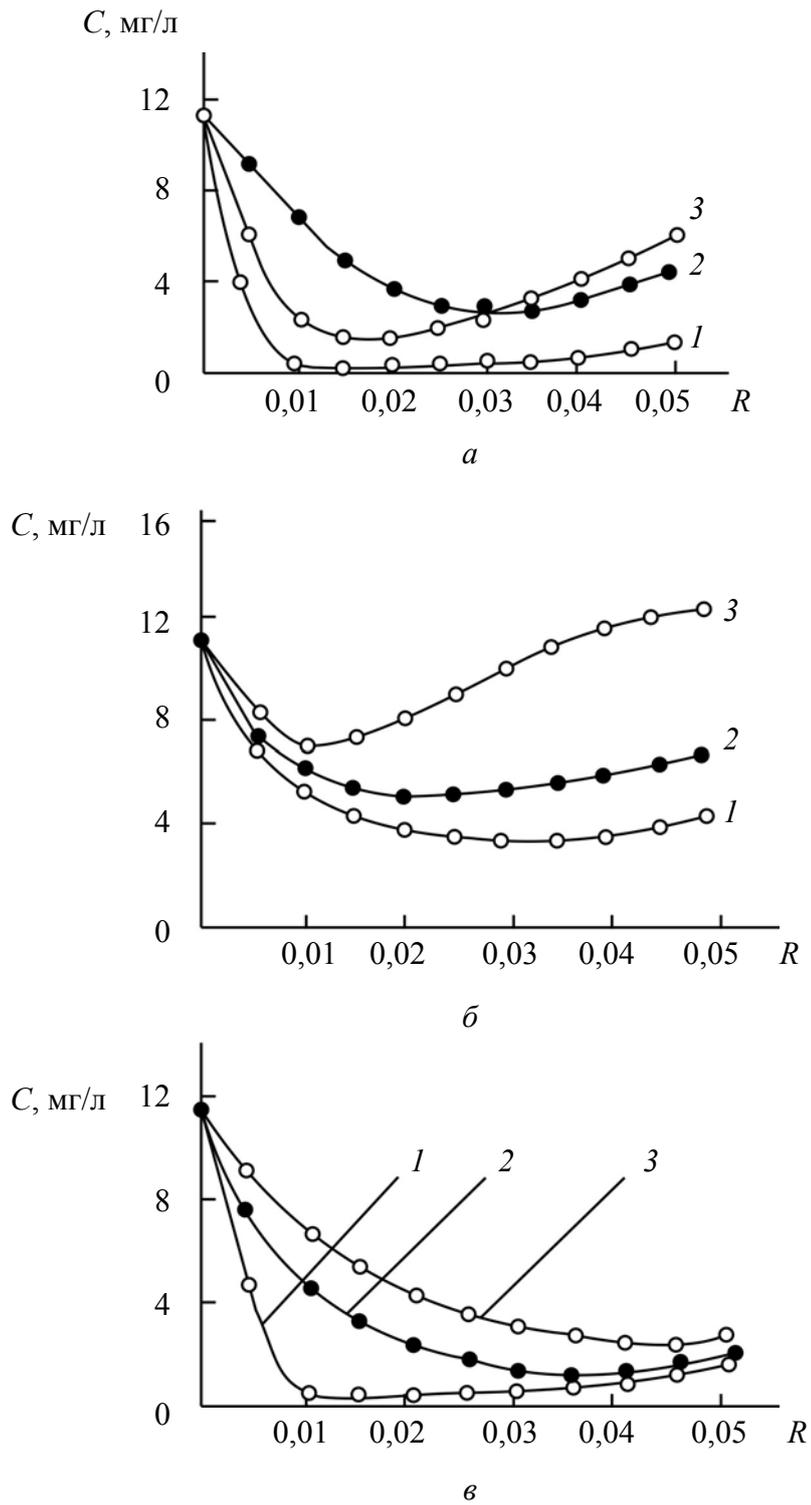


Рис. 4.11. Зависимость $C = f(R)$ при изменении последовательности введения химикатов в волокнистую суспензию:
 1 – последовательность 1; 2 – последовательность 2;
 3 – последовательность 3; а – ППЭС; б – ПДМДААХ;
 в – СА МХ МДАПА

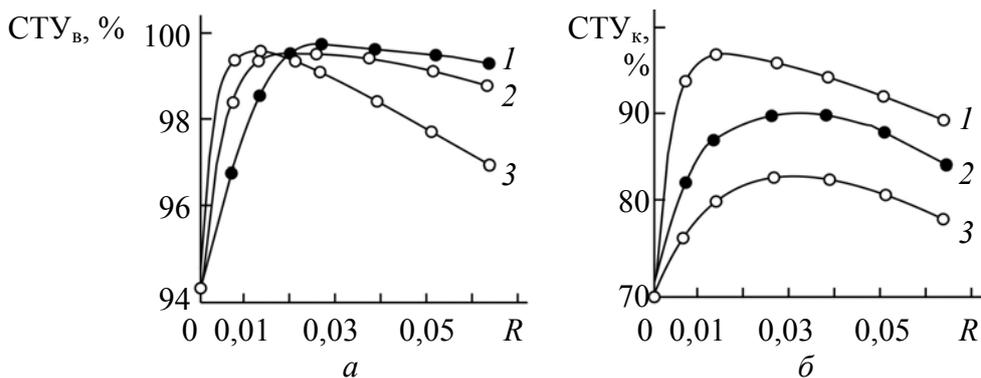


Рис. 4.12. Зависимости при изменении содержания ППЭС R , % от абсолютно сухого волокна, и последовательности введения в волокнистую суспензию химикатов:
 $a - \text{СТУ}_v = f(R)$; $b - \text{СТУ}_k = f(R)$; 1 – последовательность 1;
 2 – последовательность 2; 3 – последовательность 3

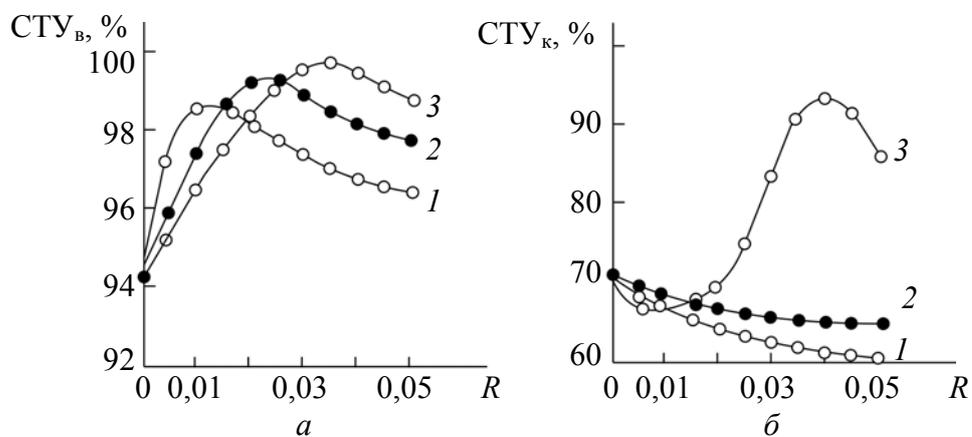


Рис. 4.13. Зависимости при изменении содержания ПДМДААХ R , % от абсолютно сухого волокна, и последовательности введения в волокнистую суспензию химикатов:
 $a - \text{СТУ}_v = f(R)$; $b - \text{СТУ}_k = f(R)$; 1 – последовательность 1;
 2 – последовательность 2; 3 – последовательность 3

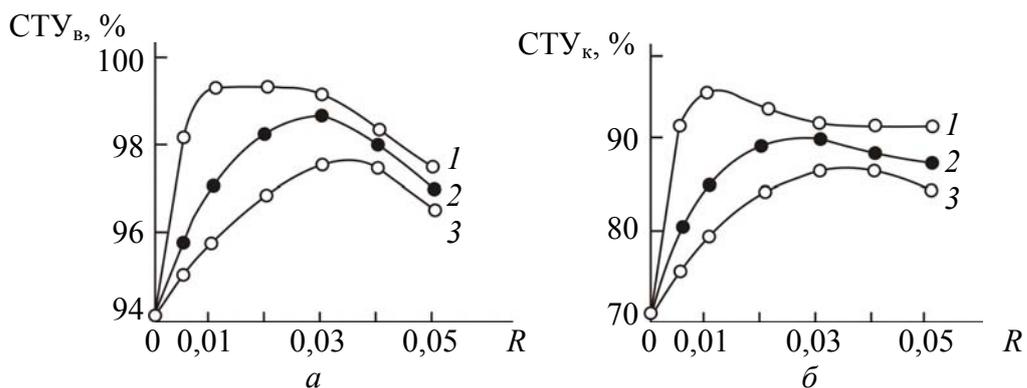


Рис. 4.14. Зависимости при изменении содержания СА МХ ДМАПА R , % от абсолютно сухого волокна, и последовательности введения в волокнистую суспензию химикатов:
 $a - \text{СТУ}_v = f(R)$; $b - \text{СТУ}_k = f(R)$; 1 – последовательность 1;
 2 – последовательность 2; 3 – последовательность 3

Кроме того, дополнительное присутствие в дисперсной системе ППЭС обуславливает протекание флокуляции с улучшением структурообразования проклеенной волокнистой суспензии и повышением прочности образцов бумаги. При дальнейшем повышении содержания в системе ППЭС, когда $0,03 < R < 0,05$, снижает влагопрочность Y_3 от 12,5 до 4,7%; это, вероятно, обусловлено интенсификацией флокуляции в такой степени, что образовавшиеся укрупненные флокулы не позволяют получать образцы бумаги с однородной структурой.

Однако при введении ППЭС в последовательности 1, когда $R = 0,030$, $Y_3 = 12,5\%$, а в последовательностях 2 ($R = 0,035$) и 3 ($R = 0,040$) значения Y_3 уменьшаются до 9,8 и 5,8% соответственно. При этом образцы бумаги, полученные введением химикатов в последовательностях 2 и 3, имеют пониженную гидрофобность, так как Y_1 находится в диапазоне от 23,0 до 26,5 г/м²; при этом Y_2 не превышает 2,1 мм. Аналогичные зависимости установлены нами для систем, содержащих другие полиэлектролиты – сильноосновные катионные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ МДАПА. Отличие состоит в числовых значениях R , при которых катионный полиэлектролит обеспечивает пептизацию коагулятов и улучшает структурообразование проклеенной волокнистой суспензии.

К положительным аспектам, подтверждающим необходимость дополнительного присутствия в дисперсной системе катионного полиэлектролита, относится снижение содержания взвешенных веществ C в регистровой воде. Об этом свидетельствуют зависимости $C = f(R)$ (рис. 4.11), полученные нами для дисперсных систем в присутствии полиэлектролитов ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в).

При последовательном добавлении в волокнистую суспензию ГМК ($R_0 = 1,5$), электролита ($C_{эл} = 1,9$) и ППЭС ($R = 0,030$) значения C являются минимальными и не превышают 0,2 мг/л. Изменение последовательности введения химикатов приводит к повышению C до 1,8 и 3,9 мг/л для систем «ГМК → ППЭС → электролит» и «ППЭС → ГМК → электролит» соответственно.

Из рис. 4.12 и 4.13 (кривая 1) следует, что дополнительное присутствие в системе ППЭС и ПДМДААХ повышает $СТУ_в$ от 94,3 до 99,0–99,3% и $СТУ_к$ от 70,0 до 89,3–96,4% соответственно. Эта тенденция обнаружена нами для дисперсных систем, полученных при последовательном добавлении в волокнистую суспензию ГМК, электролита и катионных полиэлектролитов.

Изменение последовательности добавления в волокнистую суспензию химикатов (кривые 2 и 3 на рис. 4.12 и 4.13) приводит к образованию коагулятов, не способных пептизироваться. Поэтому уменьшается $СТУ_k$ и, следовательно, ухудшается гидрофобность образцов бумаги и картона.

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 4.8–4.14, подтверждает высказанное нами выше предположение о целесообразности добавления катионных полиэлектролитов ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА в дисперсную систему, содержащую коагуляты. Поэтому рассматриваемая схема добавления химикатов к целлюлозным волокнам (в частности, «ГМК → электролит → катионный полиэлектролит») является, на наш взгляд, оптимальной при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона, проклеенных ГМК в кислой и нейтральной средах.

Однако для повышения влагопрочности клееных видов бумаги и картона целесообразно использовать другую схему добавления химикатов к целлюлозным волокнам, а именно «ГМК → катионный полиэлектролит → электролит» (последовательность 2).

Нами установлено следующее: введение в систему сильноосновного катионного полиэлектролита ПДМДААХ ($R = 0,035$) способствует увеличению влагопрочности Y_3 образцов бумаги от 2,6 до 8,5% и разрывной длины Y_4 от 4600 до 5300 м. Это можно объяснить повышением прочности структурированной сетки в результате увеличения степени флокуляции проклеенных целлюлозных волокон.

Следует подчеркнуть достоинства третьей схемы добавления химикатов к целлюлозным волокнам (последовательность 3: катионный полиэлектролит → ГМК → электролит). Эта схема рекомендуется нами при изготовлении слабоклееных бумаги и картона из волокнистого сырья с повышенным содержанием в нем мелковолокнутой фракции. Особенно заметно этот эффект проявляется при использовании в системе сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА.

В табл. 4.21 представлены данные по оптимальному содержанию $R_{\text{опт}}$, % от абсолютно сухого волокна, в структуре бумаги и картона катионных полиэлектролитов ППЭС и ПДМДААХ.

Из табл. 4.21 видно, что последовательность введения ГМК, электролита и катионного полиэлектролита оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем и полученных из них образцов бумаги (картона).

Состав дисперсной системы и ее основные свойства

| Состав дисперсной системы | | | Основные свойства дисперсной системы | | | | | |
|---|-----|------|--------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| $R_{\text{опт}}$ | pH* | C | СТУ _в | СТУ _к | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит»</i> | | | | | | | | |
| – | 7,2 | 11,8 | 94,3 | 70,4 | 17,0 | 2,4 | 2,6 | 4 600 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит – ППЭС»</i> | | | | | | | | |
| 0,030 | 7,0 | 0,2 | 99,3 | 96,4 | 17,5 | 2,4 | 12,5 | 4 950 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ГМК – ППЭС – электролит»</i> | | | | | | | | |
| 0,035 | 6,9 | 1,8 | 99,2 | 89,3 | 23,0 | 2,1 | 9,8 | 4 750 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ППЭС – ГМК – электролит»</i> | | | | | | | | |
| 0,040 | 6,8 | 3,9 | 99,0 | 92,2 | 26,5 | 2,0 | 5,8 | 5 100 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит – ПДМДААХ»</i> | | | | | | | | |
| 0,015 | 7,0 | 9,4 | 96,5 | 93,0 | 14,2 | 2,4 | 7,2 | 5 500 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ГМК – ПДМДААХ – электролит»</i> | | | | | | | | |
| 0,035 | 7,1 | 5,5 | 98,4 | 65,6 | 36,7 | 1,4 | 8,5 | 5 300 |
| <i>«Целлюлозные волокна – ПДМДААХ – ГМК – электролит»</i> | | | | | | | | |
| 0,050 | 6,8 | 4,0 | 98,7 | 61,3 | 38,0 | 1,4 | 6,5 | 5 320 |

Таким образом, установленные закономерности позволяют повысить эффективность канифольной проклейки бумаги и картона за счет дополнительного использования катионных полиэлектролитов. Установлено, что катионный полиэлектролит ППЭС обеспечивает пептизацию коагулятов; это способствует заметному повышению гидрофобности, прочности и специальных свойств бумаги и картона за счет перевода процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный нами режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Оптимальный расход полиэлектролита ППЭС составляет 0,030 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК.

Выводы по главе 4

1. Применение установленной взаимосвязи структуры и проклеивающих свойств пептизированных частиц с гидрофобностью, прочностью и специальными свойствами бумаги и картона позволяет сэкономить 30–40% ГМК и уменьшить расход коагулянта в 1,5–4,0 раза за

счет повышения удержания их в структуре бумаги и картона от 56–68 до 82–94% [2, 9, 11, 12, 22, 23, 45].

2. Установлено, что в отличие от коагулятов повышенные проклеивающие свойства пептизированных частиц улучшают качество бумаги и картона за счет увеличения степени проклейки по штриховому методу от 1,8 до 2,4 мм, уменьшения впитываемости при одностороннем смачивании от 25 до 11 г/м², повышения усилия при разрыве от 76 до 86 Н, сопротивления разрыву от 4,3 до 5,6 кН/м, индекса сопротивления разрыву от 4,7 до 5,5 Н·м/г, разрывной длины от 6600 до 7500 м, поглощения энергии при разрыве от 63 до 80 Дж/ м², индекса поглощения энергии при разрыве от 930 до 1100 мДж/г имодуля Юнга от 7,1 до 8,0 ГПа и снижения жесткости при разрыве от 670 до 580 кН/м и индекса жесткости при разрыве от 9,8 до 8,5 кН·м/г [163, 184, 185, 188, 194, 243–247, 251, 252].

5. ТЕХНОЛОГИЯ КЛЕЕНЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

5.1. Особенности проклейки бумаги и картона в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции пептизированных частиц

Традиционная технология клееных видов бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистую суспензию ГМК и раствора электролита (сульфата алюминия). При этом расход электролита, по мнению автора, является избыточным, так как коагуляция протекает во второй области с образованием проклеивающих комплексов в виде коагулятов, сформированных из 15–35 электронейтральных коагулюмов и имеющих размеры 2500–6000 нм. Такие разновеликие и крупнодисперсные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон. Степень удержания коагулятов в структуре бумаги и картона не превышает 68%. Кроме того, коагуляты уменьшают межволоконные силы связей, что ухудшает прочность и влагопрочность бумаги и картона. Поэтому протекание процесса канифольной проклейки в режиме *гомокоагуляции* снижает технико-экономические и экологические показатели бумажных и картонных предприятий [37, 38, 253–317].

Нами впервые предлагается пептизировать коагуляты с последующей *гетероадагуляцией* пептизированных частиц при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК в кислой и нейтральной средах соответственно. Результаты исследований опубликованы нами в работах [2, 11, 21–23, 46, 163–165, 168–174, 184–186, 188, 189, 194, 318–320]. Разработанная технология клееных видов бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц основана на управлении процессом коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК с последующим обеспечением пептизации коагулятов и гетероадагуляции мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц на поверхности целлюлозных волокон.

Проведение процесса электролитной коагуляции в первой области должно обеспечить получение пептизирующихся электронейтральных коагулятов, имеющих размер не более 1100 нм и степень агрегирования $N_m \leq 12$. Последующее добавление в такую дисперсную систему пептизирующих катионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и макромолекул слабоосновного

катионного полиэлектролита (например, ППЭС) приводит к пептизации коагулятов и образованию новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц, способных равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных волокон. Степень их удержания в структуре бумаги и картона превышает 92%.

Поэтому протекание процесса проклейки в режиме *гетероадагуляции пептизированных частиц* обеспечивает комплекс физико-механических показателей качества на высоком уровне, что повышает конкурентоспособность готовой продукции. Кроме того, появляется практическая возможность снижения удельных расходных норм ГМК и сульфата алюминия, что не только снижает себестоимость бумаги и картона, но и уменьшает загрязненность оборотных и сточных вод бумажных и картонных предприятий.

5.2. Технологическая схема канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц

На рис. 5.1 представлена технологическая схема производства клееных видов бумаги и картона с использованием ГМК со следующими условными обозначениями: 1 – гидроразбиватель для роспуска целлюлозы; 2 – бассейн целлюлозной массы; 3 – насос; 4 – дисковая мельница; 5 – бассейн размолотой целлюлозной массы после первой ступени размола; 6 – бассейн размолотой целлюлозной массы после второй ступени размола; 7 – гидроразбиватель для роспуска макулатуры; 8 – бассейн макулатурной массы; 9 – приемный бассейн размолотой макулатурной массы; 10 – композиционный бассейн; 11 – машинный бассейн; 12 – бак постоянного уровня; 13 – смесительный насос; 14 – вихревые очистители первой ступени; 15 – вихревые очистители второй ступени; 16 – узлоловитель; 17 – напорный ящик; 18 – сеточная часть БДМ; 19 – прессовая часть БДМ; 20 – гауч-мешалка; 21 – сушильная часть БДМ; 22 – машинный каландр; 23 – сборник регистровых вод; 24 – сборник сосунных вод; 25 – сборник избыточных оборотных вод; 26 – приемный бассейн мокрого брака; 27 – гидроразбиватель сухого брака; 28 – бассейн оборотного брака; 29 – емкость для предварительного разбавления водой пастообразной модифицированной канифоли; 30 – емкость для окончательного разбавления ГМК до рабочей концентрации 2–5%; 31 – расходный бак ГМК; 32 – разводной бак сульфата алюминия; 33 – расходный бак раствора сульфата алюминия; 34 – разводной бак катионного полиэлектролита (ПЭК); 35 – расходный бак раствора ПЭК.

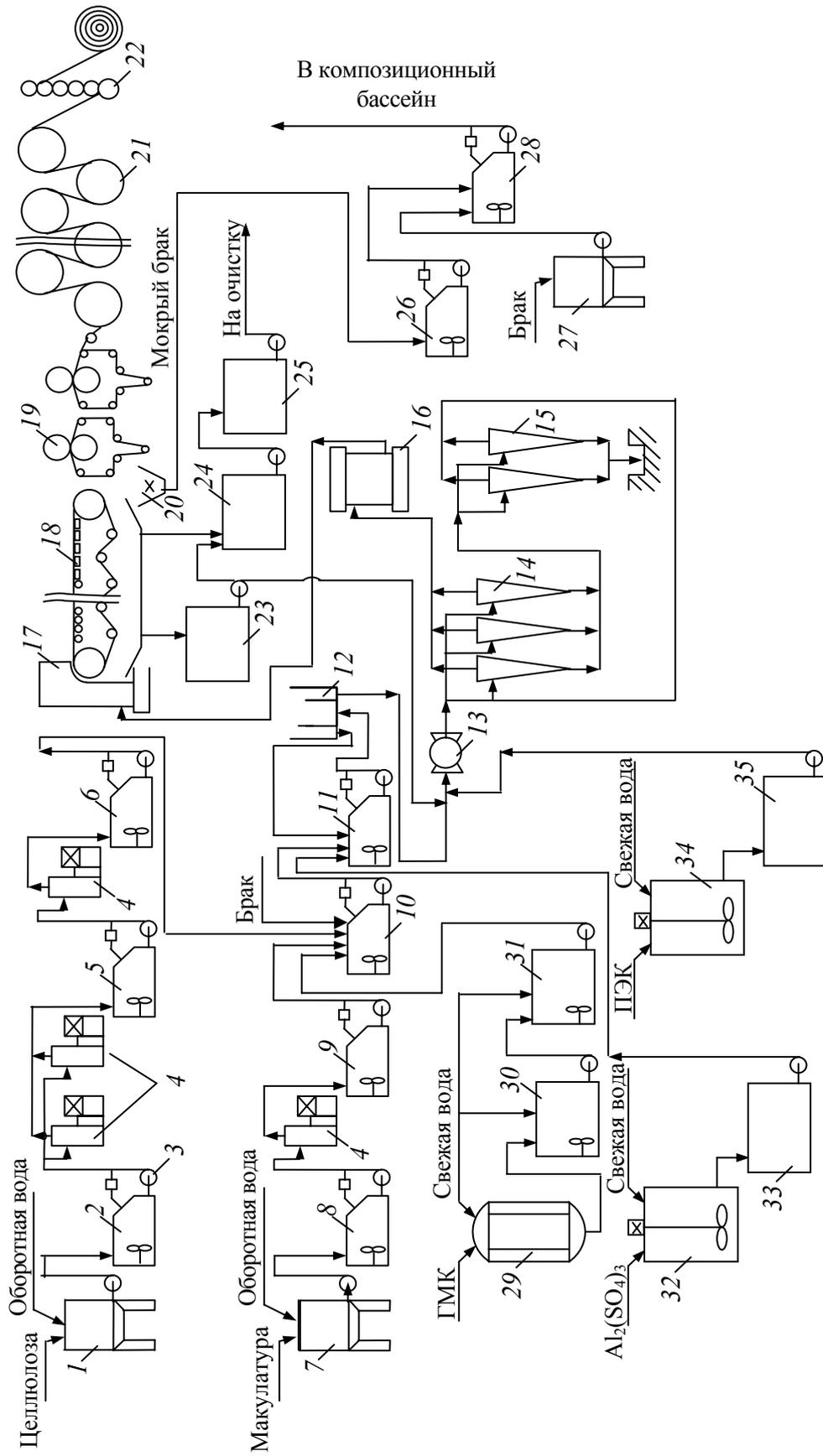


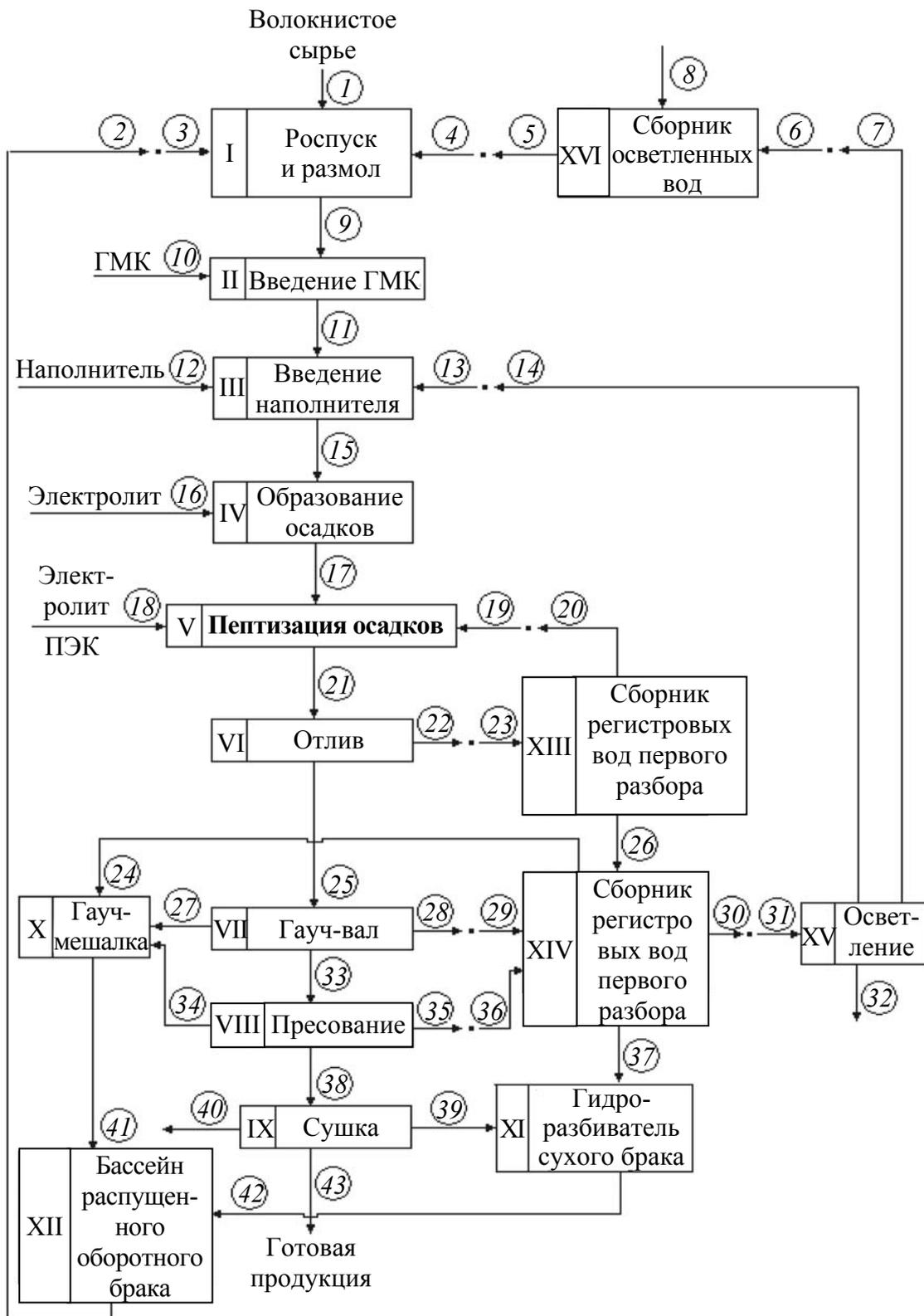
Рис. 5.1 Технологическая схема производства клееных видов бумаги и картона с использованием ГМК

Такая схема функционирует на ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”» (г. Шклов, Республика Беларусь). Отличие существующей технологии от разработанной заключается в управлении процессом электролитной коагуляции в машинном бассейне 11 и обеспечении пептизации образовавшихся коагулятов в смесительном насосе 13 с последующей гетероадагуляцией пептизированных частиц на поверхности целлюлозных волокон.

Основная идея, реализованная в данной технологической схеме, состоит в обеспечении пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, в присутствии гексаакваалюминиевых ионов, введенных с раствором электролита, и макромолекул слабоосновного ПЭК. Полученные мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы обладают высокими адгезионными свойствами, что гарантирует равномерное распределение и прочную фиксацию их на поверхности целлюлозных волокон и проведение процесса проклейки в режиме гетероадагуляции.

Аналогичные технологические схемы используются на других ведущих бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и за рубежом. Отличие состоит в производительности функционирующего оборудования. Это позволило нам представить технологическую схему (рис. 5.1) в виде принципиальной блок-схемы (рис. 5.2), характерную не только для ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”», но и для ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь, ОАО «Добрушская бумажная фабрика “Герой Труда”», ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод “Альбертин”», ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат» и других предприятий.

Особое значение имеет распределение компонентов в материальных потоках на каждой стадии производственного цикла. Для формализации процедуры расчета материальных балансов использована методика, разработанная профессором В. Л. Колесниковым [242, 321, 322]. Все потоки закодированы в виде семимерного массива с именем $Q(I, J)$. Первой координате этого вектора I присваиваются номера материальных потоков, под которыми они выступают в технологической схеме (рис. 5.2), второй координате J – цифровой индекс компонента потока, в частности, общая масса каждого потока имеет индекс 1, сухие вещества – индекс 2, растительные волокна – индекс 3, проклеивающий комплекс – индекс 4, наполнитель – индекс 5, электролит – индекс 6 и катионный полиэлектролит – индекс 7.



Достоинством разработанной технологии проклейки бумаги и картона является то, что роль проклеивающих комплексов $Q(I, 4)$ выполняют не коагуляты, а пептизированные частицы, что обеспечивает протекание процесса канифольной проклейки не в режиме гомокоагуляции, а в режиме гетероадагуляции.

Принципиальная блок-схема кленных видов бумаги в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, как видно из рис. 5.2, включает 16 основных узлов, связанных 43 потоками, из которых 8 потоков искусственно разорваны для того, чтобы можно было применить мультипликационный принцип формализации работы рассматриваемой химико-технологической системы в динамике [322]. В ней присутствуют 43 потока ($I = 43$).

В каждом I -м потоке содержатся некоторые или все семь компонентов. Так, например, свежепоступающие волокнистые полуфабрикаты (поток № 1) содержат целлюлозные волокна $Q(I, 3)$ и воду; поэтому содержание сухих веществ $Q(I, 2)$ равно $Q(I, 3)$; содержание остальных компонентов равно нулю ($Q(I, 4) = 0$, $Q(I, 5) = 0$, $Q(I, 6) = 0$ и $Q(I, 7) = 0$). Если рассмотреть, например, поток № 22, то в нем присутствуют все семь компонентов; их содержание зависит от условий функционирования каждого узла рассматриваемой химико-технологической системы.

Потоками № 1, 9, 11, 15, 17, 21, 25, 33, 38 и 43 организуется главная технологическая линия, на которой поступающие волокнистые полуфабрикаты (поток № 1) превращаются в готовую продукцию (поток № 43). Волокнистое сырье сначала подвергается роспуску и размолу (узел I).

Затем размолотая волокнистая суспензия (концентрация 2,0–4,0%) потоком № 9 поступает в рабочий бассейн (узел II), где в нее вводится ГМК. Расход ГМК зависит от требуемой степени гидрофобизации бумаги и картона и может находиться в пределах от 0,5 до 3,5% от абсолютно сухого волокна.

После равномерного распределения в межволоконном пространстве частиц дисперсной фазы нейтральной или высокосмоляной ГМК волокнистая суспензия насосами перекачивается в композиционный бассейн (узел III), в который вводится суспензия наполнителя (поток № 12) и скоп (поток № 13).

В составлении композиции (узел III) принимают участие поток № 11 (содержит целлюлозные волокна $Q(11, 3)$ и частицы дисперсной фазы ГМК $Q(11, 4)$), поток № 12 (содержит наполнитель $Q(12, 4)$) и поток № 13 (содержит целлюлозные волокна в виде скопа $Q(13, 3)$, проклеивающие комплексы $Q(13, 4)$, наполнитель $Q(13, 5)$, электролит $Q(13, 6)$ и катионный полиэлектролит $Q(13, 7)$).

Из композиционного бассейна (узел III) волокнистая суспензия потоком № 15 направляется в машинный бассейн (узел IV), в который вводится расчетное количество электролита (поток № 16) для осуществления процесса электролитной коагуляции ГМК.

Особенностью разработанной технологии является управление процессом коагуляции ГМК с целью получения коагулятов, способных пептизироваться.

После образования коагулятов (узел IV) необходимо провести мероприятия, позволяющие обеспечить их пептизацию (деагрегирование). Для этого в узел V (поток № 18) вводится электролит и ПЭК. Этот процесс целесообразно организовать в смесительном насосе. Кроме того, во всасывающий патрубок смесительного насоса потоком № 19, как правило, подается обратная вода для разбавления массы до концентрации 0,4–0,8%, что способствует улучшению процесса формирования структуры бумажного и картонного полотна на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины.

Последующие стадии являются традиционными и осуществляются на бумаго- и картоноделательной машине, где происходит отлив (обезвоживание) бумажного и картонного полотна (узлы VI и VII) и последующее их прессование (узел VIII) и сушка (узел IX).

Однако в узлах VI и VII необходимо обеспечить повышенное удержание пептизированных частиц в структуре бумаги и картона, а в узле IX – сохранить их проклеивающие свойства.

Сущность организации процесса пептизации коагулятов с последующим осуществлением процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц заключается в управлении компонентным составом материальных потоков в рассматриваемой химико-технологической системе. Это относится ко всем стадиям производственного цикла, начиная от подготовки волокнистой суспензии (ропуск и размол волокнистого сырья) (узел I), введения в нее ГМК (узел II) и наполнителя (узел III), осуществления процесса электролитной коагуляции ГМК (образование коагулятов, способных пептизироваться) (узел IV) и обеспечения их пептизации (узел V) и заканчивая процессами обезвоживания (узлы VI и VII), прессования (узел VIII) и сушки (узел IX) бумажного и картонного полотна на бумаго- или картоноделательной машине. Схема учитывает переработку оборотного брака (узлы X–XII) и возвращения его потоком № 2 в основной технологический поток, а также повышает степень замкнутости системы водопотребления (узлы XIII–XVI).

Особое внимание в разработанной технологии уделяется следующим стадиям производственного цикла:

- введение нейтральных и высокосмоляных ГМК потоком № 10 в волокнистую суспензию (узел II) и обеспечение равномерного распределения частиц дисперсной фазы в межволоконном пространстве;
- образование коагулятов (узел IV), способных пептизироваться, за счет введения в систему необходимого количества электролита с необходимым содержанием в его растворе форм ГСА ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$);
- пептизация коагулятов (узел V) за счет последующего введения в бумажную массу потоком № 18 строго определенного количества электролита, содержащего пептизирующие катионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, и слабоосновного катионного полиэлектролита (например, ППЭС);
- обеспечение гетероадагуляции пептизированных частиц на растительных волокнах (узлы V–VIII).

Обращает на себя внимание тот важный факт, что по сравнению с традиционной технологией, когда система содержит избыточное количество электролита C_T и процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции, разработанная технология проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, как будет показано далее, позволяет не только значительно уменьшить удельные расходные нормы электролита ($C_p \ll C_T$ и $C_p = C_1 + C_n$) и ГМК, но и снизить себестоимость готовой продукции за счет минимизации затрат на стадии проклейки волокнистой суспензии. Это имеет важное практическое значение.

5.3. Организация основных узлов технологической схемы

Основными стадиями технологического процесса изготовления клееных видов бумаги и картона, как видно из рис. 5.1 и 5.2, являются роспуск и размол волокнистого сырья (узел I), введение в волокнистую суспензию ГМК (узел II) и наполнителя (узел III) и равномерное распределение их в межволоконном пространстве, электролитная коагуляция ГМК (узел IV) с образованием пептизирующихся электронейтральных коагулятов, пептизация коагулятов (узел V) с образованием новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Гетероадагуляция пептизированных частиц на поверхности волокон осуществляется в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины (узлы VI и VII). После стадии прессования (узел VIII) завершается процесс изготовления клееных видов бумаги и картона в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины (узел IX).

Роспуск и размол волокнистого сырья. Управление процессами роспуска и размола волокнистого сырья (узел I) позволяет подготовить волокнистую суспензию с требуемыми бумагообразующими свойствами [292, 293, 323, 324]. В принципиальной блок-схеме (рис. 5.2) эти процессы объединены в один узел I. Рассмотрим варианты осуществления процессов роспуска и размола, возможные последствия и приведем принятые аргументированные решения для эффективного функционирования узла I.

Роспуск волокнистого сырья. *Целью* этой стадии является редиспергирование целлюлозных волокон, содержащихся в листовом материале и поступающих потоком № 1 со свежепостывающими волокнистыми полуфабрикатами в основной технологический поток.

Функциональное назначение процесса роспуска волокнистого сырья состоит в получении суспензии концентрацией 2–6%, в которой волокна (дисперсная фаза) разделены водой (дисперсионная среда).

Варианты осуществления процесса роспуска. Роспуск волокнистого сырья может осуществляться по непрерывному способу за счет механического воздействия в гидроразбивателях [323] в присутствии свежей воды (*вариант 1*) [324], осветленной воды (*вариант 2*) [292] или деминерализованной воды (*вариант 3*) [293].

Возможные последствия при роспуске волокнистого сырья по трем вышеуказанным вариантам рассмотрим с технологической, экономической и экологической точек зрения.

Вариант 1 с технологической точки зрения является перспективным. Однако с экономической и экологической точек зрения он является неприемлемым, так как требует повышенного расхода свежей воды [324] и глубокой очисткой оборотных и сточных вод [298].

Вариант 2 является оправданным с технологической, экономической и экологической точек зрения, так как максимально используется оборотная вода [292] и становится реальной бессточная технология при производстве клееных видов бумаги и картона [325–327]. Однако этот вариант необходимо рассматривать в непосредственной связи с расходными и режимными параметрами процессов, протекающих при составлении композиции волокнистой суспензии (узлы II и III), образовании коагулятов (узел IV) и обеспечении их пептизации (узел V), а также необходимо учитывать влияние процессов обезвоживания (узлы VI и VII), прессования (узел VIII) и сушки (узел IX) на свойства клееных видов бумаги и картона.

Если ограничиться только образованием коагулятов (узел IV) и не обеспечить их пептизацию (узел V), то в оборотной воде присутст-

вуют коагуляты ($Q(4, 4) = 75$ мг/л) [328], частицы наполнителя ($Q(4, 5) = 35$ мг/л) [31] и сульфат-ионы ($Q(4, 6) = 15$ мг/л) [294]. Однако избыточное содержание в системе сульфат-ионов ухудшает качество бумаги и картона [296]. Кроме того, в оборотной воде присутствует волокно $Q(4, 2)$, количество которого зависит от технологии ее осветления и может изменяться от 450 до 600 мг/л [294, 296, 297].

Дополнительное присутствие в системе катионного полиэлектролита $Q(18, 7)$, вводимого потоком № 18, улучшает структурообразование проклеенной волокнистой суспензии [115, 116, 250–252]. Однако наличие его в оборотной воде, когда $Q(4, 7)$ увеличивается от 2 до 8 мг/л, замедляет процессы роспуска и размола волокнистого сырья [329–331], что отрицательно сказывается на производительности химико-технологической системы.

Наиболее правильным, на наш взгляд, является реализация *варианта 2* при условии, что обеспечена пептизация коагулятов (узел V) в присутствии электролита и катионного полиэлектролита, что гарантирует протекание процесса канифольной проклейки *в режиме гетероадагуляции* пептизированных частиц [2]. Поэтому в оборотной воде (поток № 4), используемой для роспуска волокнистого сырья (поток № 1) в гидроразбивателе, присутствует минимальное количество сухих веществ $Q(4, 2)$ за счет снижения содержания волокон до 150–200 мг/л, пептизированных частиц до $Q(4, 4) = 5$ мг/л, частиц наполнителя до $Q(4, 5) = 12$ мг/л, электролита до $Q(4, 6) = 2$ мг/л и катионного полиэлектролита до $Q(4, 7) = 1$ мг/л [332].

Вариант 3 интересен тем, для подавления гомокоагуляции ГМК используется технологическая вода с постоянным (контролируемым и регулируемым) солевым составом [302, 321]. Это позволяет добиться заданного качества продукции при меньших расходах проклеивающего вещества и коагулянта.

Вывод несостоятельных альтернатив. Для правильной организации процесса роспуска волокнистого сырья рассмотрим вышеуказанные три варианта и откажемся от несостоятельных альтернатив.

Вариант 1 не представляет практического интереса, так как использование только свежей воды приводит к значительному повышению себестоимости готовой продукции, а также требует дополнительных материальных затрат для глубокой очистки оборотных и сточных вод.

Вариант 2 является оправданным с технологической, экономической и экологической точек зрения, так как становится возможным производство клееных видов бумаги и картона по бессточной технологии. Однако следует отметить, что компонентный состав осветлен-

ной воды существенно зависит от расходных и режимных параметров на каждой стадии производственного цикла, включая узлы II–IX и работу очистного оборудования (узел XV).

Вариант 3 является перспективным. Однако для реализации его в промышленных условиях он требует значительных материальных затрат для опреснения технологической воды из-за необходимости включения отдельного узла деминерализации [321]. Поэтому этот вариант относится к несостоятельным альтернативам.

Принятие решений. Для повышения эффективности процесса роспуска волокнистого сырья целесообразно использовать осветленную воду (поток № 4) с минимальным содержанием в ней проклеивающих комплексов $Q(4, 4)$, наполнителя $Q(4, 5)$, электролита $Q(4, 6)$ и катионного полиэлектролита $Q(4, 7)$. Для этого в технологической схеме (рис. 5.2) реализованы следующие решения:

– снижение загрязненности оборотной воды достигается за счет управления процессами коагуляции, пептизации и флокуляции в узлах IV и V [333];

– для очистки оборотной воды рекомендуется использовать струйные фракционаторы [323] или флотоловушки [293].

Размол волокнистого сырья. *Цель* процесса размола – придание целлюлозным волокнам требуемых бумагообразующих свойств за счет целенаправленного изменения формы, структуры и размеров волокон.

Функциональное назначение процесса размола состоит в обеспечении требуемой степени внешнего и внутреннего фибриллирования волокон [303] и развитии межволоконных сил связей [329]. Особую роль в этом процессе играет вид размалывающего оборудования [323].

Варианты осуществления процесса размола. Размол можно проводить в конических [323, 329, 330] (*вариант 1*) или дисковых [330, 331] (*вариант 2*) мельницах.

Учет возможных последствий. При размоле в конических мельницах (*вариант 1*) процесс внешнего фибриллирования волокон преобладает над процессом внутреннего; при этом по производительности и затратам электроэнергии они уступают дисковым мельницам (*вариант 2*) [330].

Вывод несостоятельных альтернатив. *Вариант 1* относится к несостоятельным, а *вариант 2* – к состоятельным альтернативам. Это объясняется характером процесса размола, пропускной способностью размалывающего оборудования и затратами электроэнергии.

Принятие решений. Для обеспечения требуемой степени фибриллирования волокон и минимизации энергозатрат на процесс размола

необходимо использовать в технологической схеме сдвоенные дисковые мельницы [329, 334, 335].

Введение гидродисперсий модифицированной канифоли в основной технологический поток. ГМК вводятся в основной технологический поток в узле II. Целью этой стадии является обеспечение дозирования необходимого количества ГМК и предотвращение ее преждевременной коагуляции. Функциональное назначение этой стадии состоит в обеспечении равномерного распределения частиц дисперсной фазы ГМК в межволоконном пространстве.

В узел II (рабочий бассейн) поступает волокнистая суспензия (поток № 9) в количестве $Q(9, 1)$ и дозируется ГМК (поток № 10). В потоке № 9 присутствуют сухие вещества $Q(9, 2)$ и вода, количество которой определяется по разности $Q(9, 1) - Q(9, 2)$.

Способы введения ГМК в основной технологический поток. При введении нейтральных и высокосмоляных ГМК (поток № 10) в основной технологический поток (узел II) следует рассмотреть два основных варианта, связанных с видом используемых ГМК и кислотностью бумажной массы:

- способ 1 – нейтральная ГМК дозируется в массу с рН 4,5–5,2;
- способ 2 – высокосмоляная ГМК дозируется в массу с рН 6,5–7,2;
- способ 3 – нейтральная ГМК дозируется в массу с рН 6,5–7,2.

Учет возможных последствий. При введении гидродисперсий в основной технологический поток по способу 1 происходит преждевременная коагуляция нейтральной ГМК из-за избыточного содержания в системе сульфат-ионов. Образовавшиеся разновеликие и крупнодисперсные коагуляты не пептизируются [2, 3, 45]. Поэтому процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции. Для снижения отрицательного влияния кислотности рекомендуется [1] поддерживать рН массы не ниже 5,5 путем дополнительного введения в нее щелочных добавок. Общая кислотность должна находиться в пределах 50–125 мг-экв/л [304]. Поэтому последующее введение электролита (узел IV) приводит к заметному агрегированию таких коагулятов. В этом случае и вероятность обеспечить пептизацию коагулятов отсутствует полностью.

При введении гидродисперсий в основной технологический поток по способу 2 частицы дисперсной фазы высокосмоляной ГМК равномерно распределяются в межволоконном пространстве и сохраняют свои коллоидно-химические свойства [235]. Это позволяет управлять процессом коагуляции с целью получения коагулятов, способных пептизироваться.

При введении гидродисперсий в основной технологический поток по способу 3 нейтральная ГМК вводится в волокнистую суспензию с рН 6,3–7,0 [11, 12, 169]. В этом случае проводится предварительная обработка оборотной воды щелочной добавкой, что предотвращает преждевременную коагуляцию ГМК и позволяет управлять процессом коагуляции с целью получения пептизирующихся коагулятов.

Вывод несостоятельных альтернатив. В зависимости от рН дисперсной системы, в которую дозируют нейтральные и высокосмоляные ГМК, следует рассмотреть *стандартный, обратный и неправильный* способы введения ГМК и электролита в основной технологический поток (рис. 5.3).

Стандартный (общепринятый) способ канифольной проклейки бумаги и картона предусматривает введение ГМК в волокнистую суспензию, имеющую нейтральную среду [337]. Поэтому для снижения закисленности волокнистой суспензии, характерной особенно при проклейке в кислой среде, применяются щелочные добавки, способные повышать ее рН до 6,3–7,0 [6]. Этот вариант относится к состоятельным альтернативам.

Обратный способ проклейки подразумевает частичную или полную дозировку раствора электролита до введения в волокнистую суспензию нейтральной или высокосмоляной ГМК. Такая схема рекомендуется при использовании производственной воды с повышенной жесткостью [6, 307]. Этот вариант относится к состоятельным альтернативам.

Неправильный способ канифольной проклейки бумаги и картона заключается в дозировании ГМК в закисленную волокнистую суспензию, имеющую рН 5,0–5,4, с последующей дозировкой в нее раствора электролита. Однако в этом случае возникают нежелательные смоляные затруднения [292]. Этот способ приводит к образованию *коагулятов, не способных пептизироваться*, и относится к несостоятельным вариантам.

Принятие решений. Для обеспечения условий образования коагулятов, способных пептизироваться, предлагается реализовать следующие технические решения в узле II:

– поддерживать рН волокнистой суспензии перед введением в нее ГМК в пределах 6,3–7,0 [2]; при использовании высокосмоляных ГМК достаточно контролировать рН в рабочем бассейне, а при использовании нейтральных ГМК необходимо проводить предварительную обработку оборотной воды щелочными добавками для повышения ее рН от 4,8–5,2 до 6,3–7,0 [338];

– обеспечить равномерное распределение частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных ГМК в межволоконном пространстве и предотвратить их преждевременную коагуляцию.

Наполнение бумаги и картона. Наполнение бумаги и картона происходит в узле III (рис. 5.2). В качестве наполнителей используются каолин, карбонат кальция, тальк или двуокись титана [200]. В зависимости от расходных и режимных параметров процесса наполнения они заменяют часть дорогостоящей целлюлозы в композиции бумаги и картона, снижая себестоимость и одновременно повышая белизну производимой продукции [339], а также увеличивают гладкость бумаги после ее каландрирования [340], непрозрачность и пористость [341], улучшают просвет [308] и печатные свойства [309].

Однако наряду с указанными выше многими достоинствами минеральные наполнители придают бумаге и некоторые недостатки, так как снижают физико-механические [200, 310] и диэлектрические [342] свойства и увеличивают пылимость [226], а также ухудшают гидрофобность бумаги и картона [200].

О количестве наполнителя в структуре бумаги и картона судят по зольности ЗОЛ, % [200]. Для малозольных видов бумаги и картона $ЗОЛ \leq 5$, для средnezольных – $12 \leq ЗОЛ \leq 15$ и для высокозольных – $15 \leq ЗОЛ \leq 26$, расход наполнителя $P_{нап}$, кг/т, для которых находится в пределах 50–70, 200–300 и 300–450 соответственно.

По экономическим и технологическим соображениям необходимо обеспечить максимальную степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона $СТУ_{нап}$, %. На практике $СТУ_{нап}$ находится на низком уровне и составляет $СТУ_{нап} \leq 60$ для малозольных, $50 \leq СТУ_{нап} \leq 56$ для средnezольных и $40 \leq СТУ_{нап} \leq 50$ для высокозольных видов бумаги и картона.

Следует отметить, что вместе с регистровой водой на стадии обезвоживания бумажного и картонного полотна (узлы VI и VII) удаляется 40–60% наполнителя. Это повышает загрязненность оборотных и сточных вод, что ухудшает экологические показатели предприятий. Поэтому увеличение $СТУ_{нап}$ до максимальных значений, достигающих 80% и более, повышает технико-экономические и экологические показатели бумажных и картонных предприятий.

В рассматриваемой технологической схеме для снижения себестоимости и повышения белизны бумаги и картона предлагается использовать дешевые и доступные наполнители, в частности при проклейке в кислой среде – каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, а при проклейке в нейтральной среде – карбонат кальция $CaCO_3$. Для этого в узел III наполнитель вводится потоком № 12.

Цель наполнения – заменить часть дорогостоящей целлюлозы на минеральный наполнитель, повысить белизну и сохранить первоначальную механическую прочность бумаги и картона.

Функциональное назначение – обеспечить равномерное распределение частиц наполнителя в межволоконном пространстве и предотвратить преждевременную адгезию частиц наполнителя на поверхности волокон до того, как будут проведены процессы электролитной коагуляции ГМК, пептизации (деагрегирования) образовавшихся коагулятов и адгезии пептизированных частиц на поверхности волокон.

Варианты наполнения бумаги и картона. Процесс наполнения может проводиться при проклейке волокнистой суспензии в режимах гомокоагуляции (*вариант 1*) и гетероадагуляции (*вариант 2*).

Учет возможных последствий. Степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона по *вариантам 1* и *2* находится в пределах 45–63% и 74–85% соответственно [341]. При этом в кислой среде использование дешевого карбоната кальция является нецелесообразным, так как он разлагается с образованием CaO и CO₂ [200]. В нейтральной среде применение карбоната кальция является оправданным с технологической, экономической и экологической точек зрения [343, 344].

Вывод несостоятельных альтернатив. При проклейке бумаги и картона в режиме гомокоагуляции (*вариант 1*) для повышения степени удержания наполнителей рекомендуется увеличивать расход коагулянта [311–315, 345] и дополнительно применять катионные полиэлектролиты [316, 317]. Это увеличивает себестоимость бумаги и картона. Поэтому этот вариант относится к несостоятельным альтернативам.

Принятие решений. Для повышения степени удержания наполнителя в структуре клееных видов бумаги и картона целесообразно реализовать следующие решения:

– при канифольной проклейке бумаги и картона *в кислой среде* проводить щелочную обработку оборотной воды для повышения ее pH от 4,8–5,2 до 6,3–7,0 [346, 347, 348], либо добавлять к сульфату алюминия полиэтиленмин [316], либо после введения сульфата алюминия вводить полиэтиленмин, модифицированный мочевиной или акриламидом [317];

– при канифольной проклейке бумаги и картона *в нейтральной среде* целесообразно применять катионные полиэлектролиты [349–353].

Образование коагулятов. Коагуляты образуются в машинном бассейне (узел IV на рис. 5.2). Для этого в волокнистую суспензию, в межволоконном пространстве которой равномерно распределены частицы дисперсной фазы ГМК, при включенном перемешивании

вающем устройстве вводится необходимое количество электролита $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна, с заданным содержанием в нем форм ГСА.

Цель данной стадии производственного цикла (узел IV) заключается в управлении процессом электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК и получении коагулятов, способных пептизироваться. *Функциональное назначение* узла IV состоит в обеспечении условий образования пептизирующихся коагулятов. Для этого в микрогетерогенную систему необходимо ввести строго определенное количество электролита $C_{эл}$ с заданным содержанием в нем ГСА.

Варианты образования коагулятов. Рассмотрим два противоположных варианта:

- *вариант 1* – образуются коагуляты, способные пептизироваться;
- *вариант 2* – образуются коагуляты, не способные пептизироваться.

Учет возможных последствий для вариантов 1 и 2 рассмотрим с позиции управления процессом электролитной коагуляции ГМК (табл. 5.1–5.6). Сопоставительный анализ результатов исследований позволяет выделить *три области*:

– *область 1* соответствует *незначительному повышению показателей качества* бумаги и картона из-за невысокой адгезии коагулятов (имеют степень агрегирования $5 \leq N_m \leq 12$) на поверхности волокон; проклейка протекает в режиме *гомокоагуляции* [2, 354–358];

– *область 2* соответствует *максимальным значениям показателей качества* бумаги и картона за счет повышенной адгезии *пептизированных частиц*; для обеспечения пептизации коагулятов необходимо дополнительно ввести в систему оптимальное количество электролита и катионного полиэлектролита, что способствует протеканию процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме *гетероадагуляции* пептизированных частиц [68, 117, 118, 238, 243, 359, 363];

– *область 3* соответствует *заметному снижению показателей качества* бумаги и картона вследствие возобновления коагуляционного процесса; коагуляты имеют $13 \leq N_m \leq 25$; процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает в режиме *гомокоагуляции* [37, 226, 227].

Вывод несостоятельных альтернатив. К несостоятельным альтернативам относится *вариант 2*, при котором образуются непептизирующиеся коагуляты, а к состоятельным альтернативам – *вариант 1*, при котором образуются пептизирующиеся коагуляты. Условия их образования приведены в табл. 5.1–5.6.

Влияние электролита $C_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием нейтральной гидродисперсии ТМ

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|--|--|--|--|--|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 1,7-2,5 3,5-6,0 | 6,0-6,5 4,0-5,5 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,9-2,8 3,7-6,5 | 6,0-6,5 4,0-5,5 | | |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 2,1-3,1 3,2-4,6 | 6,0-6,5 5,6-5,9 | Частично пептизирующиеся коагуляты Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 4,8-7,0 2,5-3,0 3,3-4,7 | 4,0-5,5 6,0-6,5 5,6-5,9 | Непептизирующиеся коагуляты Пептизирующиеся коагуляты Пептизированные частицы | Гомокоагуляция Гетероадагуляция |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ | 4,9-7,1 3,2-3,8 4,0-4,8 5,0-7,5 | 4,0-5,5 6,0-6,5 5,6-5,9 4,5-5,5 | Непептизирующиеся коагуляты Пептизирующиеся коагуляты Пептизированные частицы Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция Гетероадагуляция Гомокоагуляция |
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 40% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ 10% $Al(H_2O)_3(OH)_0$ | 3,7-4,6 4,8-5,5 | 6,0-6,5 5,6-5,9 | Непептизирующиеся коагуляты Частично пептизирующиеся коагуляты Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| 6,80 | 20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | 6,0-10,0 16,0-22,0 | 4,5-5,5 6,8-7,2 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 9,10 | 60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ | 30,0-40,0 | 8,6-8,8 | | |

Таблица 5.2

Влияние электролита $S_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием нейтральной гидродисперсии ТМВС-2

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|--|--|--|--|---------------------------------------|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 2,0–6,8 | 4,6–7,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 2,4–7,0 | 4,6–7,4 | | |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 2,6–3,5 3,7–7,3 | 6,3–7,4 4,6–7,2 | | |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 3,0–3,8 4,0–7,5 | 6,3–7,4 4,6–6,2 | | |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ | 3,5–4,3 4,5–7,8 | 6,3–7,4 5,6–5,0 | | |
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 40% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ 10% $Al(H_2O)_3(OH)_0$ | 3,8–4,1 4,2–4,4 4,6–8,5 5,0–7,5 | 7,1–7,4 6,3–7,0 5,3–6,2 7,1–7,2 | | |
| 6,80 | 20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | 8,0–13,0 | 6,9–7,0 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| 9,10 | 60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ | 26,0–32,0 35,0–40,0 | 6,8 8,5–8,8 | Частично пептизирующиеся коагуляты Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты Непептизирующиеся коагуляты | Промежуточный режим Гомокоагуляция |

Влияние электролита $C_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием нейтральной гидродисперсии ЖМ

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|---|--|------------------------------|--|----------------------------------|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 1,9–2,8 | 5,7–6,8 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,0–3,5 | 5,5–5,6 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Гетероадагуляция |
| | | 3,7–6,2 | 4,3–5,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 2,1–2,9 | 5,7–6,8 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,2–3,7 | 5,5–5,6 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 3,9–6,8 | 4,3–5,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,3–3,2 | 5,7–6,8 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,5–4,6 | 5,5–5,6 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 5,0–7,1 | 4,3–5,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,6–3,4 | 5,7–6,8 | | |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | 5,1–7,2 | 4,3–5,4 | | |
| | | 3,6–4,3 | 5,7–6,8 | | |
| | | 5,3–7,6 | 4,3–5,4 | | |

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|--|--|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 4,0–4,9 | 5,7–6,8 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 6,1–10,2 | 5,3–5,4 | | |
| | 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | | | | |
| 6,80 | 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | 18,0–25,0 | 6,8–7,2 | | |
| | 20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | | | | |

Таблица 5.4

Влияние электролита $S_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|---|--|------------------------------|--|----------------------------------|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 1,0–2,0 | 7,3–7,5 | Частично непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,5–3,8 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | 7,0–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,3–2,2 | 7,3–7,5 | Частично непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,7–4,1 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | 7,5–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |

Окончание табл. 5.4

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона | |
|-------------------------|--|--|------------------------------|---|----------------------------------|---------------------|
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,5–2,5 | 7,3–7,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | | |
| | | | | | 2,8–4,2 | Промежуточный режим |
| | | | | | 7,7–14,0 | Гомокоагуляция |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,6–2,6 | 7,3–7,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | | |
| | | | | | 2,9–4,3 | Промежуточный режим |
| | | | | | 8,0–14,0 | Гомокоагуляция |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ | 1,7–2,7 | 7,3–7,5 | Пептизирующиеся коагуляты | | |
| | | | | | 3,1–4,5 | Гетероадагуляция |
| | | | | | 8,5–14,0 | Гомокоагуляция |
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 40% $Al(H_2O)_4(OH)^+$ 10% $Al(H_2O)_3(OH)_0$ | 3,2–4,0 | 7,3–7,5 | Пептизирующиеся коагуляты | | |
| | | | | | 4,1–7,0 | Гетероадагуляция |
| | | | | | 9,0–14,0 | Гомокоагуляция |

Таблица 5.5

Влияние электролита $C_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $C_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы У ₁ | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|---|--|---------------------------------------|--|----------------------------------|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 1,1–2,4 | 7,3–7,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,6–4,0 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | 7,3–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,4–2,5 | 7,3–7,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 2,7–4,2 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | 7,7–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,7–2,8 | 7,3–7,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,0–4,3 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы и частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | 7,8–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,8–2,9 | 7,3–7,5 | Пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,1–4,3 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы | Гетероадагуляция |
| | | 8,2–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | 2,0–3,2 | 7,3–7,5 | Пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,6–4,8 | 6,5–7,2 | Пептизированные частицы | Гетероадагуляция |
| | | 9,5–14,0 | 5,0–6,4 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|---|--|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 3,4–5,5 | 6,5–7,5 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 10,0–14,0 | 5,3–6,4 | | |
| | 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | | | | |
| | 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | | | | |

Таблица 5.6

Влияние электролита $S_{эл}$ и форм ГСА на вид проклеивающих комплексов и режим проклейки бумаги и картона с использованием высокосмоляной гидродисперсии Sasocell-309

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|--|--|------------------------------|--|----------------------------------|
| 1,95 | 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 0,5–2,5 | 6,1–6,5 | Пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,0–7,0 | 5,7–6,0 | Пептизированные частицы | Гетероадагуляция |
| | | 8,0–14,0 | 5,0–5,6 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| 2,70 | 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,2–2,7 | 6,1–6,5 | Пептизирующиеся коагуляты | Гетероадагуляция |
| | | 3,2–7,2 | 5,7–6,0 | Пептизированные частицы | |
| | | 8,5–14,0 | 5,0–5,6 | Непептизирующиеся коагуляты | |
| 3,50 | 90% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 1,5–3,0 | 6,1–6,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | 3,5–7,5 | 5,7–6,0 | Пептизированные частицы и частично пептизирующиеся коагуляты | |
| | | 8,8–14,0 | 5,0–5,6 | Непептизирующиеся коагуляты | |
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 2,0–3,3 | 6,1–6,5 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Промежуточный режим |
| | | | | | |

Окончание табл. 5.6

| рН раствора электролита | Содержание форм ГСА в растворе электролита, % | $S_{эл}$, % от абсолютно сухого волокна | рН* дисперсной системы Y_1 | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона |
|-------------------------|--|--|------------------------------|--|----------------------------------|
| 3,75 | 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 3,7–7,6 | 5,7–6,0 | Пептизированные частично пептизированные коагуляты | Промежуточный режим |
| | | | | | |
| 4,30 | 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | 2,4–3,5 | 6,5–6,1 | Частично пептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | | | | |
| 5,30 | 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$ 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | 9,4–14,6 | 5,6–5,0 | Непептизирующиеся коагуляты | Гомокоагуляция |
| | | | | | |

Принятие решений основано на том, что процесс электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК протекает в первой области (образуются коагулянты, способные пептизироваться), а не во второй области (формируются непептизирующиеся коагулянты). Для этого в бумажную массу необходимо вводить такое количество электролита, при котором обеспечивается требуемое рН* дисперсной системы и образуются *пептизирующиеся коагулянты*:

– коагуляция нейтральной гидродисперсии ТМ должна протекать при рН* 6,0–6,5 и $2,5 \leq C_{эл} \leq 3,0$;

– коагуляция высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н должна протекать рН* 7,3–7,5 и $1,7 \leq C_{эл} \leq 4,0$;

– коагуляция высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309 должна протекать при рН* 6,1–6,5 и $0,8 \leq C_{эл} \leq 2,7$;

– коагуляция высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н должна протекать при рН* 7,3–7,5 и $1,8 \leq C_{эл} \leq 3,2$.

Установлено, что при коагуляции нейтральных гидродисперсий ТМВС-2 и ЖМ образуются коагулянты, способные пептизироваться только частично. Поэтому процесс проклейки бумаги и картона протекает в промежуточном режиме (между гомокоагуляцией и гетероадагуляцией).

Таким образом, пептизирующиеся коагулянты образуются при строго определенном значении рН* дисперсной системы и содержания в ней электролита и форм ГСА ($Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$). Это необходимо учитывать при использовании конкретного вида нейтральной и высокосмоляной ГМК.

Пептизация коагулятов в присутствии электролита. Пептизацию коагулятов предлагается осуществлять путем дозирования во всасывающий патрубок смесительного насоса (узел V) потоком № 18 необходимого количества электролита $C_{эл}$ и катионного полиэлектролита $C_{пэк}$. Кроме того, в этом узле происходит разбавление бумажной массы оборотной водой (поток № 22) для последующего формирования из нее на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины бумажного и картонного полотна.

Цель узла V – обеспечить пептизацию коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК.

Функциональное назначение узла V – разбавить бумажную массу оборотной водой до концентрации 0,2–0,6% и ввести в нее необходимое количество пептизирующих катионов, роль которых выполняют гексааквалюминиевые ионы и макромолекулы слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС.

Варианты осуществления пептизации коагулятов:

– вариант 1 – пептизация коагулятов протекает полностью ($d_{п} = d_0$); пептизированные частицы обладают высокой агрегативной устойчивостью ($W = 0$);

– вариант 2 – пептизация коагулятов протекает частично ($d_{п} > d_0$); пептизированные частицы обладают средней агрегативной устойчивостью ($W > 0$);

– вариант 3 – пептизация коагулятов протекает частично ($d_{п} \gg d_0$); пептизированные частицы обладают низкой агрегативной устойчивостью ($W > 0$);

Учет возможных последствий рассмотрим на основании влияния условий обеспечения пептизации коагулятов на свойства пептизированных частиц и качество бумаги и картона.

Пептизация коагулятов в присутствии электролита. В табл. 5.7 представлены свойства пептизированных частиц и учет возможных последствий в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов.

Установлено, что *полная пептизация коагулятов (вариант 1)* происходит после введения в систему строго определенного количества электролита с заданным содержанием в нем форм ГСА. Об этом свидетельствуют микрофотографии (рис. 5.4) и приведенные результаты исследований (табл. 5.7).

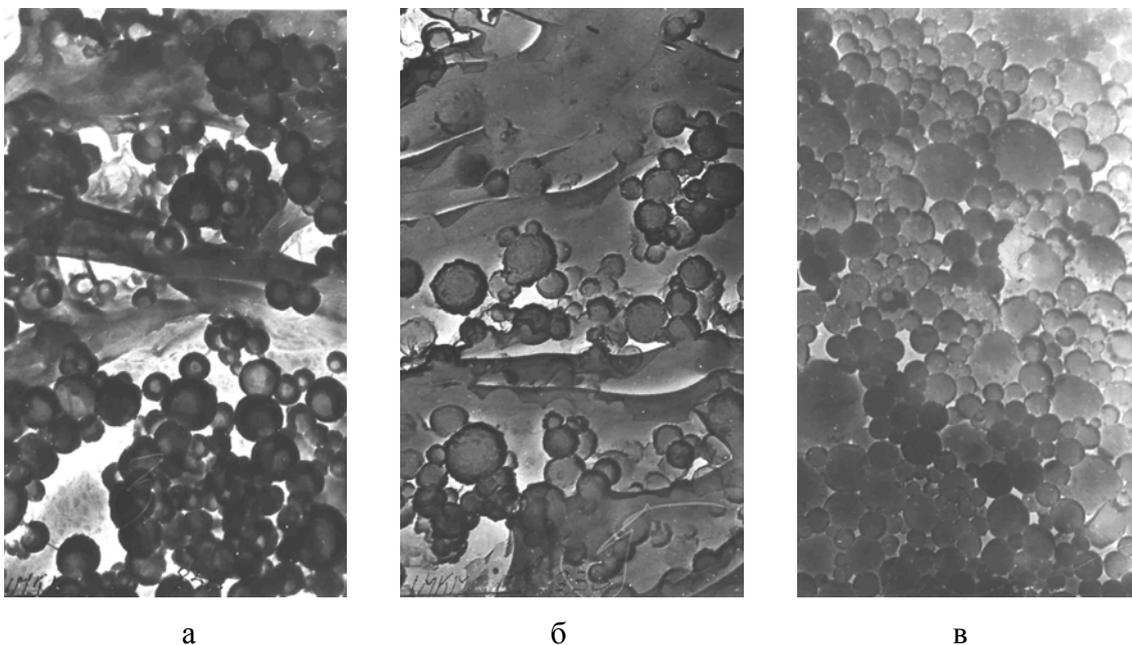


Рис. 5.4. Микрофотографии структуры образцов, содержащих:
а – коагуляты; б – пептизированные частицы;
в – гидродисперсию Sacocell-309

**Свойства пептизированных частиц и учет возможных последствий
в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов**

| Вид ГМК | Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизированных частиц | | Варианты обеспечения пептизации коагулятов |
|--|--|---------------|---|---------|---------------------------------|---------------------------|--|
| | N_m | $d_{ср}$, нм | $C_{эп}$, % | pH* | d_p , нм | Агрегативная устойчивость | |
| Нейтральная гидродисперсия ТМ ($d_0 = 190$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 3,50</i> | | | | | | |
| | 17-23 | 3 250-4 370 | 3,2-4,6 | 5,6-5,9 | От 190 до 250 | средняя | 2 |
| | <i>Применение раствора электролита с рН 3,75</i> | | | | | | |
| | 7-12 | 1 330-2 200 | 3,3-4,7 | 5,6-5,9 | 190 | высокая | 1 |
| Нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 4,30</i> | | | | | | |
| | 5-10 | 900-1 900 | 4,0-4,8 | 5,6-5,9 | От 190 до 250 | средняя | 2 |
| | <i>Применение раствора электролита с рН 5,30</i> | | | | | | |
| | 5-10 | 900-1 900 | 4,8-5,5 | 5,6-5,9 | От 190 до 240 | средняя | 2 |
| Нейтральная гидродисперсия ЖМ ($d_0 = 196$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 5,30</i> | | | | | | |
| | 5-8 | 875-1 400 | 4,2-4,5 | 6,3-7,0 | От 580 до 850 | низкая | 3 |
| | <i>Применение раствора электролита с рН 6,80</i> | | | | | | |
| | 3-5 | 530-780 | 8,0-13,0 | 6,9-7,0 | От 175 до 610 | низкая | 3 |
| Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 1,95</i> | | | | | | |
| | 8-15 | 1 570-3 000 | 3,2-4,4 | 5,3-5,6 | От 196 до 355 | средняя | 2 |
| | <i>Применение раствора электролита с рН 2,70</i> | | | | | | |
| | 7-13 | 1 400-2 600 | 3,3-4,5 | 5,3-5,6 | От 196 до 320 | средняя | 2 |
| Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 3,50</i> | | | | | | |
| | 7-12 | 1 400-2 370 | 3,6-4,8 | 5,3-5,6 | От 320 до 565 | низкая | 3 |
| | <i>Применение раствора электролита с рН 1,95</i> | | | | | | |
| | 7-10 | 1 350-1 800 | 2,5-3,8 | 6,5-7,2 | От 260 до 440 | низкая | 3 |
| Высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | <i>Применение раствора электролита с рН 2,70</i> | | | | | | |
| | 6-9 | 1 100-1 620 | 2,7-4,1 | 6,5-7,2 | От 240 до 375 | низкая | 3 |

Размер $d_{п}$, нм, и электрокинетический потенциал ξ , мВ, пептизированных частиц зависит от вида ГМК и условий обеспечения пептизации коагулятов (табл. 5.8). При полной пептизации коагуляции значения $d_{п}$ максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы d_0 , нм, содержащихся в исходных ГМК, что свидетельствует о выполнении условия $d_{п} \approx d_0$.

Таблица 5.8

Свойства пептизированных частиц в зависимости от вида высокосмоляных ГМК и условий обеспечения полной пептизации коагулятов (вариант 1)

| Вид ГМК | рН раствора электролита и содержание в нем форм ГСА | Свойства пептизированных частиц | |
|--|--|---------------------------------|---------------|
| | | $d_{п}$, нм | ξ , мВ |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | <i>рН 4,30</i> Содержит: 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | 180 | От +30 до +35 |
| | <i>рН 5,30</i> Содержит: 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ | | От +28 до +33 |
| ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм) | <i>рН 3,75</i> Содержит: 88% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | 185 | От +30 до +35 |
| | <i>рН 4,30</i> Содержит: 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ | | От +32 до +37 |
| Sacocell-309 ($d_0 = 216$ нм) | <i>рН 1,95</i> Содержит: 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$ | 216 | От +35 до +40 |
| | <i>рН 2,70</i> Содержит: 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ | | От +34 до +37 |

Из табл. 5.8 видно, что при полной пептизации коагулятов (*вариант 1*) происходит повышение ξ -потенциала пептизированных частиц от +28 до +40 мВ. Это, по нашему мнению, должно увеличивать их адгезионные свойства по отношению к отрицательно заряженным волокнам.

Снижение размеров пептизированных частиц от 216 до 185 нм обеспечивает протекание процесса проклейки бумаги и картона в режиме

гетероадагуляции, так как мелкодисперсные частицы способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Если роль проклеивающих комплексов выполняют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, то процесс проклейки бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции. Снижение размеров проклеивающих комплексов способствует максимальному сохранению межволоконных сил связей, что положительно отражается на гидрофобности, прочности и специальных свойствах клееных видов бумаги и картона.

Частичная пептизация коагулятов (варианты 2 и 3) протекает в тех случаях, когда коагуляты имеют $5 \leq N_m \leq 10$ и $900 \leq d_{cp} \leq 1900$.

Следовательно, качество бумаги и картона, проклеенных в режиме гетероадагуляции (*вариант 1* – обеспечивается полная пептизация коагулятов), превосходит на 10–20% качество бумаги и картона, проклеенных в промежуточном режиме (*варианты 2 и 3* – происходит только частичная пептизация коагулятов).

Пептизация коагулятов в присутствии катионных полиэлектролитов. Пептизирующее действие слабоосновных (ППЭС) и сильноосновных (ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА) катионных полиэлектролитов зависит от свойств коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК, а именно от размеров d_{cp} и степени агрегирования коагулюмов N_m .

Присутствие катионных полиэлектролитов в определенном количестве R , % от абсолютно сухого волокна, как видно из табл. 5.9, оказывает существенное влияние на свойства проклеивающих комплексов и, следовательно, на гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании и влагопрочность образцов бумаги).

При проклейке бумаги и картона в кислой среде с использованием нейтральных гидродисперсий, как видно из табл. 5.9, пептизация коагулятов обеспечивается в присутствии слабоосновного полиэлектролита ППЭС при $0,30 \leq R \leq 0,40$. При использовании сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА пептизация коагулятов не протекает. Мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы в отличие от электронейтральных и крупнодисперсных коагулятов снижают впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги водой от 30–35 до 14–18 г/м² и повышают влагопрочность от 5–7 до 8–10%.

При проклейке бумаги и картона в *нейтральной среде* с использованием высокосмоляных ГМК пептизация коагулятов происходит в присутствии слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС при его расходе $0,21 \leq R \leq 0,35$.

**Влияние катионных полиэлектролитов на вид и свойства
проклеивающих комплексов и качество образцов бумаги**

| R, % от абсолютно сухого волокна | ξ , мВ | $d_{\text{ср}}$, нм | Вид проклеивающих комплексов | Свойства образцов бумаги | |
|---|-------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | | | | Впитываемость, г/м ² | Влагопрочность, % |
| Применение | | | | | |
| слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС | | | | | |
| <i>Система «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ТМ – ГСА – ППЭС»</i> | | | | | |
| 0,30–0,40 | От +35 до +45 | 190 | Пептизированные частицы | 14–18 | 8–10 |
| 0,41–1,40 | Уменьшается от +20 до 0 | 3 000–4 300 | Коагуляты | 30–35 | 5–7 |
| <i>Система «целлюлозные волокна – высокоосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА – ППЭС»</i> | | | | | |
| 0,21–0,35 | От +40 до +50 | 180 | Пептизированные частицы | 10–15 | 10–12 |
| 0,36–1,40 | Уменьшается от +15 до 0 | 2 400–3 500 | Коагуляты | 24–27 | 6–8 |
| Применение | | | | | |
| сильноосновного катионного полиэлектролита ПДМДААХ | | | | | |
| <i>Система «целлюлозные волокна – нейтральная гидродисперсия ТМ – ГСА – ПДМДААХ»</i> | | | | | |
| 0,12–1,40 | Повышается от –20 до 0 | 3 900–5 500 | Коагуляты | 35–40 | 4–6 |
| <i>Система «целлюлозные волокна – высокоосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА – ПДМДААХ»</i> | | | | | |
| 0,07–1,40 | Повышается от –15 до 0 | 3 200–4 000 | Коагуляты | 26–30 | 6–8 |
| Применение | | | | | |
| сильноосновного катионного полиэлектролита СА МХ ДМАПА | | | | | |
| <i>Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия ТМ – ГСА – СА МХ ДМАПА»</i> | | | | | |
| 0,06–1,40 | Повышается от –20 до 0 | 4 600–5 800 | Коагуляты | 38–44 | 3–5 |
| <i>Система «целлюлозные волокна – гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА – СА МХ ДМАПА»</i> | | | | | |
| 0,03–1,40 | Повышается от –15 до 0 | 3 400–4 500 | Коагуляты | 28–33 | 4–7 |

Катионные сильноосновные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА не обеспечивают пептизацию коагулятов. Присутствие в структуре бумаги и картона пептизированных частиц вместо коагулятов и, следовательно, смещение процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции объясняет улучшение качества бумаги и картона. Установлено, что впитываемость образцов бумаги при их одностороннем смачивании водой уменьшается от 24–27 до 10–15 г/м², а влагопрочность, наоборот, повышается от 6–8 до 10–12%.

Расходные и режимные параметры получения коагулятов (узел IV) и условия обеспечения их полной пептизации (узел V) в присутствии электролита и катионных полиэлектролитов представлены в табл. 5.10 и 5.11 соответственно. Качество образцов бумаги в зависимости от режима их проклейки представлено в табл. 5.12 и 5.13.

Для обеспечения полной пептизации коагулятов в узле V необходимо дополнительно ввести в микрогетерогенную систему электролит в количестве $C_{п}$, % от абсолютно сухого волокна. Размер пептизированных частиц $d_{п}$ и величина их ξ -потенциала влияет на качество бумаги и картона. Установлено, что гидрофобность, прочность и специальные свойства образцов бумаги и картона, содержащих пептизированные частицы, значительно превышают аналогичные показатели качества для образцов бумаги и картона, содержащих непептизирующиеся коагуляты. Это относится как к образцам бумаги и картона, проклеенных нейтральными ГМК в кислой среде, так и к образцам бумаги и картона, проклеенных высокосмоляными ГМК в нейтральной среде.

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде с использованием высокосмоляных ГМК, как видно из табл. 5.9, пептизация коагулятов происходит в присутствии слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС при $0,21 \leq R \leq 0,35$. Сильноосновные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА не обеспечивают пептизацию коагулятов. Присутствие в структуре бумаги и картона пептизированных частиц вместо коагулятов и, следовательно, смещение процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции объясняет улучшение качества бумаги и картона.

Установлено, что впитываемость при одностороннем смачивании уменьшается от 24–27 до 10–15 г/м², а влагопрочность, наоборот, повышается от 6–8 до 10–12%.

Вывод несостоятельных альтернатив. К несостоятельным альтернативам относятся варианты 2 и 3, так как пептизация коагулятов протекает только частично.

Таблица 5.10

Влияние вида ГМК, условий коагуляции (узел IV) и обеспечения пептизации коагулятов (узел V) в присутствии электролита на режим проклейки бумаги и картона

| Вид ГМК | Расход электролита, % и рН его раствора | Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизованных частиц | | Режим проклейки бумаги и картона |
|---|---|---------------------|---------------|---|---------|-------------------------------|---------------|----------------------------------|
| | | N_m | $d_{ср}$, нм | C_p | рН* | d_p | ξ , мВ | |
| <i>В системе присутствуют пептизованные частицы</i> | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 2,5–3,0 (рН 3,75) | 7–12 | 1 330–2 200 | 0,3–1,7 | 5,6–5,9 | 190 | От +26 до +30 | Гетероадагуляция |
| ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм) | 2,6–3,8 (рН 5,30) | 5–8 | 875–1 400 | 0,4–0,7 | 6,3–7,0 | 175–250 | От +21 до +24 | Промежуточный режим |
| ЖМ ($d_0 = 196$ нм) | 1,9–3,2 (рН 1,95–3,50) | 7–13 | 1 400–2 600 | 0,1–1,3 | 5,3–5,6 | 196–320 | От +21 до +25 | |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 1,7–2,7 (рН 4,30–5,30) | 5–8 | 900–1 400 | 0,4–1,8 | 6,5–7,2 | 180 | От +29 до +35 | Гетероадагуляция |
| ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм) | 1,8–3,2 (рН 3,75–4,30) | 2–6 | 260–1 200 | 0,5–1,6 | 6,5–7,2 | 185 | От +31 до +37 | |
| Sacocell-309 ($d_0 = 216$ нм) | 0,5–2,7 (рН 1,95–2,70) | 5–9 | 1 000–2 000 | 0,5–4,5 | 5,7–6,0 | 216 | От +28 до +32 | |
| <i>В системе присутствуют коагуляты</i> | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 4,9–7,1 (рН 3,50–3,75) | 16–20 | 3 000–3 800 | – | – | – | От –20 до +20 | Гомокоагуляция |
| ТМВС-2 ($d_0 = 175$ нм) | 3,7–7,5 (рН 3,50–3,75) | 20–30 | 3 500–5 300 | – | – | – | От –20 до +20 | |
| ЖМ ($d_0 = 196$ нм) | 5,0–7,2 (рН 3,50–3,75) | 10–17 | 2 000–3 500 | – | – | – | От –20 до +20 | |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 2,5–2,9 (рН 3,50–3,75) | 8–12 | 1 450–2 425 | – | – | – | От –15 до +15 | |

| Вид ГМК | Расход электролита, % и рН его раствора | Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизованных частиц | | Режим проклейки бумаги и картона |
|--|---|---------------------|---------------|---|-----|-------------------------------|---------------|----------------------------------|
| | | N_m | $d_{ср}$, нм | $C_{п}$ | рН* | $d_{п}$ | ξ , мВ | |
| ТМАС-3Н ($d_0 = 185$ нм) | 2,6–3,0 (рН 3,50–3,75) | 6–8 | 1 110–1 480 | – | – | – | От –15 до +15 | Гомокоагуляция |
| Sacocell-309 ($d_0 = 216$ нм) | 3,0–3,3 (рН 3,50–3,75) | 11–18 | 2 200–3 600 | – | – | – | От –25 до +25 | |

Таблица 5.11

Влияние вида ГМК, условий коагуляции (узел IV) и обеспечения пептизации коагулятов (узел V) в присутствии катионных полиэлектролитов на режим проклейки бумаги и картона

| Вид ГМК | Расход электролита, % и рН его раствора | Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизованных частиц | | Режим проклейки бумаги и картона | |
|--|---|---------------------|---------------|---|---------|-------------------------------|---------------|----------------------------------|----------------|
| | | N_m | $d_{ср}$, нм | $C_{п}$ | рН* | N_m | $d_{ср}$, нм | | |
| Коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции ГМК | | | | | | | | | |
| <i>Применение слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС</i> | | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 2,50–3,00 (рН 3,75) | 7–12 | 1 330–2 200 | 0,30–0,40 | 5,6–5,9 | 190 | От +35 до +45 | Гетероагуляция | |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 1,70–2,70 (рН 4,30–5,30) | 5–8 | 900–1 400 | 0,21–0,35 | 6,5–7,2 | 180 | От +40 до +50 | | |
| <i>Применение сильноосновного катионного полиэлектролита ПЦМДААХ</i> | | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 2,50–3,00 (рН 3,75) | 7–12 | 1 330–2 200 | Коагуляты не пептизируются | | | | | Гомокоагуляция |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 1,70–2,70 (рН 4,30–5,30) | 5–8 | 900–1 400 | | | | | | |

Окончание табл. 5.11

| Вид ГМК | Расход электролита, % и pH его раствора | Свойства коагулятов | | Условия обеспечения пептизации коагулятов | | Свойства пептизованных частиц | | Режим проклейки бумаги и картона |
|---|---|---------------------|---------------|---|---------|-------------------------------|---------------|----------------------------------|
| | | N_m | $d_{ср}$, нм | C_p | pH* | N_m | $d_{ср}$, нм | |
| <i>Применение сильноосновного катионного полиэлектролита СА МХ ДМАПА</i> | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 2,50–3,00 (pH 3,75) | 7–12 | 1 330–2 200 | Коагуляты не пептизируются | | | | Гомокоагуляция |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 1,70–2,70 (pH 4,30–5,30) | 5–8 | 900–1 400 | | | | | |
| <i>Применение электролита с заданным содержанием в нем форм ГСА</i> | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 2,50–3,00 (pH 3,75) | 7–12 | 1 330–2 200 | 0,30–1,70 | 5,6–5,9 | 190 | От +26 до +30 | Гетероадагуляция |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 1,70–2,70 (pH 4,30–5,30) | 5–8 | 900–1 400 | 0,40–1,80 | 6,5–7,2 | 180 | От +30 до +34 | |
| Коагуляты, образованные во второй области электролитной коагуляции ГМК | | | | | | | | |
| ТМ ($d_0 = 190$ нм) | 4,9–7,1 (pH 3,50–3,75) | 16–20 | 3 000–3 800 | Коагуляты не пептизируются | | | | Гомокоагуляция |
| ТМВС-2Н ($d_0 = 180$ нм) | 2,5–2,9 (pH 3,50–3,75) | 8–12 | 1 450–2 425 | | | | | |

Влияние пептизированных частиц (предлагаемая технология) и коагулятов (существующая технология) на гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона, проклеенных в кислой и нейтральной средах, в зависимости от вида ГМК, рН раствора электролита и режима проклейки

| Вид ГМК | рН раствора электролита | Режим проклейки бумаги и картона | рН* Y_1 | Гидрофобность | | Прочность | | | |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------|---------------|--------------------------|-----------|--------------|---------------|-------------|
| | | | | Y_2 , мм | Y_3 , г/м ² | Y_4 , Н | Y_5 , кН/м | Y_6 , Н·м/г | Y_7 , м |
| <i>Пептизированные частицы</i> | | | | | | | | | |
| ТМ | 3,75 | Гетероадагуляция | 5,6–5,9 | 2,2–2,4 | 13–16 | 66–70 | 4,3–4,5 | 65–68 | 6 400–6 750 |
| ТМВС-2 | 5,30 | Промежуточный режим | 6,3–7,0 | 1,8–2,4 | 10–12 | 77–97 | 5,2–6,2 | 75–90 | 6 800–9 800 |
| ЖМ | 1,95–3,50 | | 5,3–5,6 | | 14–22 | 66–73 | 4,8–5,0 | 55–70 | 5 800–6 780 |
| ТМВС-2Н | 4,30–5,30 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 2,2–2,4 | 10–12 | 86–90 | 5,3–5,3 | 78–79 | 7 600–7 800 |
| ТМАС-3Н | 3,75–4,30 | | 11–13 | 80–89 | 4,9–5,7 | 68–83 | 8 000–8 250 | | |
| Sacocell-309 | 1,95–2,70 | | 5,7–6,0 | 2,0–2,2 | 16–20 | 76–82 | 5,2–5,5 | 70–77 | 7 400–7 800 |
| <i>Непептизирующиеся коагуляты</i> | | | | | | | | | |
| ТМ | 3,50–3,75 | Гомокоагуляция | 4,0–5,5 | 1,4–1,6 | 25–30 | 63–65 | 4,2–4,3 | 60–62 | 6 000–6 100 |
| ТМВС-2 | | | 4,6–5,2 | 1,4–1,8 | 23–35 | 74–77 | 4,3–5,1 | 68–75 | 6 800–7 600 |
| ЖМ | | | 4,3–5,4 | 1,6–1,8 | 17–22 | 60–62 | 3,9–4,2 | 60–62 | 6 200–6 300 |
| ТМВС-2Н | | | 5,0–6,4 | 1,6–2,0 | 15–24 | 55–69 | 3,7–4,6 | 55–65 | 5 500–6 600 |
| ТМАС-3Н | | | 5,0–5,6 | 16–20 | 68–80 | 4,2–4,5 | 53–64 | 6 100–7 300 | |
| Sacocell-309 | | | | | 16–20 | 68–80 | 4,4–5,0 | 66–68 | 6 900–7 000 |

Таблица 5.13

Влияние пептизированных частиц (предлагаемая технология) и коагулятов (существующая технология) на специальные свойства образцов бумаги, проклеенных в кислой и нейтральной средах, в зависимости от вида ГМК, рН раствора электролита и режима проклейки

| Вид ГМК | рН раствора электролита | Режим проклейки бумаги и картона | рН* | Поглощение энергии при разрыве | | Эластичность | Жесткость | |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------|--------------|-----------------------|------------------------|
| | | | | Y ₈ , Дж/м ² | Y ₉ , мДж/г | | Y ₁₀ , ГПа | Y ₁₁ , кН/м |
| <i>Пептизированные частицы</i> | | | | | | | | |
| ТМ | 3,75 | Гетероадагуляция | 5,6–5,9 | 56–62 | 690–715 | 6,1–6,3 | 580–600 | 8,2–8,4 |
| ТМВС-2 | 5,30 | Промежуточный режим | 6,3–7,0 | 62–78 | 880–1 000 | 9,0–9,6 | 840–880 | 11,4–12,0 |
| ЖМ | 1,95–3,50 | | 5,3–5,6 | 68–71 | 650–720 | 5,0–6,3 | 570–615 | 8,5–8,6 |
| ТМВС-2Н | 4,30–5,30 | Гетероадагуляция | 6,5–7,2 | 75–80 | 1 050–1 100 | 7,8–8,0 | 680–710 | 9,9–10,1 |
| Sacocell-309 | 1,95–2,70 | | 5,7–6,0 | 78–80 | 1 115–1 140 | 7,0–7,5 | 645–680 | 9,1–9,7 |
| ТМАС-3Н | 3,75–4,30 | | 6,5–7,2 | 81–83 | 1 000–1 150 | 7,7–8,2 | 730–760 | 10,4–11,0 |
| <i>Непептизирующиеся коагуляты</i> | | | | | | | | |
| ТМ | 3,50–3,75 | Гомокоагуляция | 4,0–5,5 | 48–57 | 600–620 | 5,5–5,7 | 530–540 | 7,5–7,7 |
| ТМВС-2 | | | 4,6–5,2 | 68–70 | 700–725 | 8,3–8,5 | 650–670 | 8,8–9,2 |
| ЖМ | | | 4,3–5,4 | 56–60 | 600–620 | 5,5–5,7 | 560–590 | 7,5–7,7 |
| ТМВС-2Н | | | 5,0–6,4 | 53–63 | 720–900 | 6,7–6,9 | 600–615 | 8,3–8,6 |
| Sacocell-309 | | | 5,0–5,6 | 49–50 | 770–790 | 6,7–6,9 | 625–650 | 8,6–9,2 |
| ТМАС-3Н | | | 5,0–6,4 | 43–58 | 600–700 | 6,5–7,4 | 590–630 | 8,8–10,4 |

Принятие решений. Установлено, что улучшение гидрофобности (Y_2 и Y_3), прочности (Y_4 – Y_7) и специальных свойств (Y_8 – Y_{12}) образцов бумаги и картона можно объяснить смещением процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет обеспечения пептизации коагулятов. Об этом свидетельствуют повышение степени проклейки по штриховому методу Y_2 от 1,4–2,0 до 2,2–2,4 мм и снижение впитываемости при одностороннем смачивании Y_3 от 15–30 до 10–20 г/м².

Кроме того, увеличиваются усилие при разрыве Y_4 от 55–80 до 66–90 Н, сопротивление разрыву Y_5 от 3,7–5,0 до 4,3–6,2 кН/м, индекс сопротивления разрыву Y_6 от 53–68 до 55–90 Н·м/г, разрывная длина Y_7 от 5500–7600 до 5800–9800 м, поглощение энергии при разрыве Y_8 от 43–70 до 56–83 Дж/м², индекс поглощения энергии при разрыве Y_9 от 600–900 до 650–1115 мДж/г, модуль Юнга Y_{10} от 5,5–8,5 до 6,3–9,6 ГПа, жесткость Y_{11} от 530–670 до 570–880 кН/м и индекс жесткости при разрыве Y_{12} от 7,5–10,4 до 8,2–12,0 кН·м/г.

Таким образом, пептизация коагулятов происходит в присутствии электролита C_n (расход $0,7 \leq C_n \leq 1,7$ при проклейке нейтральными ГМК в кислой среде и $0,4 \leq C_n \leq 1,8$ при проклейке высокосмоляными ГМК в нейтральной среде) и слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС (расход $0,3 \leq R \leq 0,4$).

Формирование структуры бумаги и картона при обезвоживании на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины. На сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины происходит формирование структуры бумаги и картона при одновременном обезвоживании проклеенной бумажной массы до сухости в пределах 20,0–24,0%. Структура и свойства бумаги и картона зависят от многих технологических факторов. Наиболее значимыми являются режимы канифольной проклейки бумаги и картона и свойства проклеивающих комплексов. Рассмотрим два противоположных варианта:

– *вариант 1* – проклейка бумаги и картона осуществляется в режиме гомокоагуляции в присутствии крупнодисперсных и электро-нейтральных коагулятов;

– *вариант 2* – проклейка бумаги и картона осуществляется в режиме гетероадагуляции в присутствии мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Учет возможных последствий рассмотрим с позиции формирования структуры бумажного и картонного полотна, скорости обезвоживания проклеенной волокнистой суспензии и возможности максимизации степени удержания $СТУ_i$ целлюлозных волокон $Q(21, 3)$,

проклеивающих комплексов $Q(21, 4)$, частиц наполнителя $Q(21, 5)$, электролита $Q(21, 6)$ и катионного полиэлектролита $Q(21, 7)$.

По *варианту 1*, когда волокнистая суспензия проклеена в режиме *гомокоагуляции*, степень удержания разновеликих и крупнодисперсных коагулятов $СТУ_{oc}$ не превышает 58% [200], для частиц наполнителя – $СТУ_{н} \leq 48\%$ [364], а для электролита – $СТУ_{эл} \leq 65\%$ [2]. При этом степень удержания волокна равна $СТУ_{в} \leq 96\%$ [2].

Одной из основных причин низкой степени удержания коагулятов в структуре бумаги и картона $СТУ_{oc}$ является, на наш взгляд, невысокие их адгезионные свойства. Поэтому потери коагулятов достигают 42% и более, что ухудшает гидрофобность бумаги и картона на 30–40% и повышает степень загрязненности оборотных и сточных вод на 50–120 мг/л. Невысокие значения $СТУ_{н}$ и $СТУ_{эл}$ обусловлены, по нашему мнению, избыточным содержанием сульфат-ионов, что отрицательно сказывается на качестве бумаги и картона [200] и повышает закисленность оборотных и сточных вод [296].

По *варианту 2*, когда волокнистая суспензия проклеена в режиме *гетероадагуляции*, степень удержания пептизированных частиц возрастает до $СТУ_{п} = 94\%$ [194], для частиц наполнителя повышается до $СТУ_{н} = 78\%$ [365], для электролита и катионного полиэлектролита увеличиваются до $СТУ_{эл} = 92\%$ [2] и $СТУ_{пэс} = 85\%$ [2] соответственно. Флокулирующее действие катионного полиэлектролита ППЭС позволяет повысить степень удержания волокна $СТУ_{в} = 98\%$. Все это положительно отражается на качестве бумаги и картона [366].

Вывод несостоятельных альтернатив. К несостоятельным альтернативам относятся такие варианты, которые снижают удержание всех компонентов в структуре бумажного и картонного полотна и не гарантируют готовой продукции высоких показателей качества. С этих позиций *вариант 1* относится к несостоятельным, а *вариант 2* – к состоятельным альтернативам.

Принятие решений основывается на практических рекомендациях изготовления бумаги и картона, проклеенных в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц в кислой и нейтральной средах в присутствии слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС:

– при проклейке бумаги и картона в режиме *гетероадагуляции* в кислой среде с использованием нейтральных ГМК необходимо использовать полиэлектролит ППЭС в количестве $0,30 \leq R \leq 0,40$; при таких условиях возрастают степень удержания волокна до $СТУ_{в} = 98\%$, пептизированных частиц до $СТУ_{п} = 95\%$, наполнителя до $СТУ_{н} = 78\%$, электролита до $СТУ_{эл} = 92\%$ и катионного полиэлектролита до $СТУ_{пэс} = 85\%$;

– при проклейке бумаги и картона в *режиме гетероадагуляции в нейтральной среде* с использованием высокосмоляных ГМК необходимо использовать катионный полиэлектролит ППЭС в количестве $0,21 \leq R \leq 0,35$; при таких условиях возрастает степень удержания волокна до $СТУ_{\text{в}} = 99\%$, наполнителя до $СТУ_{\text{н}} = 82\%$, электролита до $СТУ_{\text{эл}} = 94\%$ и катионного полиэлектролита до $СТУ_{\text{пэк}} = 87\%$.

Прессование бумаги и картона. Целью стадии прессования (узел VIII) является увеличение сухости бумаги и картона от 20–24% до 25–40% для дальнейшей минимизации энергетических затрат на стадии сушки (узел IX) при одновременном целенаправленном изменении структуры бумаги и картона, способствующей увеличению их плотности и, следовательно, снижению пористости, воздухопроницаемости и впитывающей способности.

Функциональное назначение прессовой части бумаго- и картоноделательной машины состоит в дальнейшем удалении воды из структуры бумаги и картона и повышении плотности производимой продукции. Прессование бумаги и картона предотвращает «разрыхления» их структуры выделяющимися при сушке парами воды.

Структура и свойства бумаги и картона зависят от многих технологических факторов. Наиболее значимыми являются режимы канифольной проклейки бумаги и картона и свойства проклеивающих комплексов. Рассмотрим два противоположных варианта:

– *вариант 1* – проклейка бумаги и картона в режиме гомокоагуляции в присутствии крупнодисперсных и электронейтральных коагулятов;

– *вариант 2* – проклейка бумаги и картона в режиме гетероадагуляции в присутствии мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Учет возможных последствий рассмотрим с позиции влияния дисперсности проклеивающих комплексов на скорость обезвоживания бумаги и картона в прессовой части бумаго- и картоноделательной машины, а также на плотность ρ , кг/м³, готовой продукции.

Для определения количества воды, удаляемой из структуры бумаги и картона в прессовой части бумагоделательной и картоноделательной машины, примем следующие обозначения: C_c – сухость бумаги и картона, поступающих после сеточного стола на прессовую часть, %; C_n – сухость бумаги и картона после последнего пресса (начальная сухость перед сушкой), %. Влажность бумаги и картона после сеточного стола составляет $W_c = 100 - C_c$, а после последнего пресса $W_n = 100 - C_n$.

На каждый 1 кг абсолютно сухой бумаги и картона перед прессованием приходится $(100 - C_c)/C_c$ кг воды, а после прессования –

$(100 - C_n)/C_n$ кг. Поэтому на стадии прессования из каждого 1 кг бумаги и картона удаляется вода в количестве X , кг:

$$X = (100 - C_c)/C_c - (100 - C_n)/C_n. \quad (5.1)$$

Известно [313], что скорость обезвоживания бумаги и картона при прохождении их через прессовую часть бумаго- и картоноделательной машины повышается при увеличении величины X .

В табл. 5.14 приведены полученные нами данные по влиянию дисперсности проклеивающих комплексов и режима канифольной проклейки бумаги и картона на C_c , C_n , X и ρ .

Таблица 5.14

Влияние C_c и C_n на количество удаляемой воды X и плотность ρ бумаги и картона после прессовой части бумаго- и картоноделательной машины

| Варианты | Вид проклеивающих комплексов | Режим проклейки бумаги и картона | C_c , % | C_n , % | X , кг | ρ , кг/м ³ |
|-----------|------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|----------|----------------------------|
| Вариант 1 | Коагуляты | Гомокоагуляция | 20 | 30 | 1,667 | 875 |
| | | | 24 | 40 | 2,500 | 890 |
| Вариант 2 | Пептизированные частицы | Гетероадагуляция | 20 | 30 | 1,667 | 905 |
| | | | 24 | 40 | 2,500 | 915 |

Получено, что разность в количестве удаляемой воды при повышении сухости бумаги и картона C_n на 10% (от 30 до 40%) составляет $2,500 - 1,667 = 0,833$ кг или в среднем при повышении сухости бумаги и картона на 1% – $0,0833$ кг/кг.

Повышение количества удаляемой воды с увеличением величины C_n на 1% к первоначальному количеству удаляемой воды при $C_n = 30\%$ составляет $0,0833 \cdot 100 / 1,667 = 5\%$. Это выражает уменьшение количества воды, испаряемой в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины при повышении величины C_n на 1%, что свидетельствует об экономии 5% пара на стадии сушки бумаги и картона (узел IX на рис. 5.2).

Повышение плотности бумаги и картона от 875–890 кг/м³ (вариант 1) до 905–915 кг/м³ (вариант 2) свидетельствует о благоприятном изменении структуры производимой продукции. Это позволяет уменьшить «разрыхление» бумаги и картона при дальнейшем удалении из их структуры воды в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины. Поэтому уплотнение клееных видов бумаги и картона на стадии прессования улучшает качество производимой

продукции за счет снижения впитывающей способности, пористости и воздухопроницаемости.

Вывод несостоятельных альтернатив позволяет отдать предпочтение *варианту 2* (в структуре бумаги и картона присутствуют пептизированные частицы), так как коагуляты (*вариант 1*) «разрыхляют» структуру бумаги и картона и, следовательно, препятствуют повышению плотности, которая не превышает 890 кг/м^3 .

Принятие решений. Для повышения эффективности функционирования прессовой части бумаго- и картоноделательной машины целесообразно обеспечить проклейку бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц (*вариант 2*) в присутствии катионного полиэлектролита ППЭС [367].

Сушка бумаги и картона. Целью данной стадии производственного цикла является, с одной стороны, завершение процесса гидрофобизации бумаги и картона за счет обеспечения спекания и плавления проклеивающих комплексов и, с другой стороны, минимизация энергетических затрат на завершающей стадии удаления воды.

Функциональное назначение сушильной части бумаго- и картоноделательной машины состоит в комплексном решении следующих технико-экономических задач:

1. При сушке бумаги и картона необходимо завершить процесс удаления воды и снизить их влажность от 55–60 до 5–7%.

2. При удалении воды должно произойти сближение целлюлозных волокон с установлением между ними связей, от которых зависят прочность и специальные свойства бумаги и картона.

3. Температурный режим сушки бумаги и картона должен обеспечить спекание и плавление проклеивающих комплексов.

Рассмотрим два противоположных варианта:

– *вариант 1* – проклейка бумаги и картона протекает в режиме гомокоагуляции в присутствии крупнодисперсных и электронейтральных коагулятов;

– *вариант 2* – проклейка бумаги и картона протекает в режиме гетероадагуляции в присутствии мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

Учет возможных последствий. В табл. 5.15 представлено влияние температурного режима сушки на свойства образцов бумаги. В отличие от *варианта 1* реализация *варианта 2* позволяет уменьшить температуру сушки бумаги от 130 до 110–115°C с середины второй и в начале третьей групп сушильных цилиндров.

Таблица 5.15

Влияние температурного режима сушки на свойства образцов бумаги, проклеенных в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции

| Наименование параметра | Значение параметра | | |
|--|--------------------|--------------------------------------|--|
| | Вариант 1 | Вариант 2 | |
| <i>Условия проклейки волокнистой суспензии</i> | | | |
| Вид ГМК | ТМ | ТМВС-2Н | |
| Вид проклеивающих комплексов | Коагуляты | Пептизированные частицы | |
| Размер проклеивающего комплекса, нм | 3 250–4 370 | 180 | |
| Режим проклейки | Гомокоагуляция | Гетероадагуляция | |
| pH* массы в напорном ящике | 4,8–5,2 | 6,5–7,2 | |
| <i>Температурный режим сушки образцов бумаги</i> | | | |
| Температура сушильных цилиндров, °С | в первой группе | Повышается от 60 до 115 | Повышается от 60 до 90 |
| | во второй группе | Повышается от 115 до 130 | Повышается от 90 до 115 |
| | в третьей группе | Снижается от 130 до 80 | Снижается от 115 до 60 |
| <i>Процессы, протекающие при сушке бумаги (картона)</i> | | | |
| Температура | 60–90°С | Испарение воды | Испарение воды |
| | 80–90°С | | Испарение воды, спекание пептизированных частиц |
| | 90–115°С | Испарение воды, спекание коагулятов | Испарение воды, плавление пептизированных частиц |
| | 115–130°С | Испарение воды, плавление коагулятов | – |
| <i>Свойства образцов бумаги</i> | | | |
| Степень проклейки по штриховому методу, мм | 1,6–1,8 | 2,4 | |
| Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ² | 22–30 | 10–12 | |
| Разрывная длина, м | 5 700–5 850 | 7 600–7800 | |
| Индекс сопротивления разрыву, Н·м/г | 60–62 | 78–79 | |
| Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ² | 47–48 | 75–80 | |

Вывод несостоятельных альтернатив позволяет отдать предпочтение варианту 2 и отказаться от варианта 1, требующего больших энергозатрат [256, 314].

Принятие решений подтверждает целесообразность перевода процесса проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции [369]. Об этом свидетельствует снижение температуры в первой группе сушильных цилиндров от 60–115 до 50–90°С, во второй группе – от 130 до 90–115°С и в третьей группе – от 80–130 до 60–115°С.

Таким образом, принятые решения по узлу IX направлены на завершение процесса гидрофобизации бумаги и картона в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины и снижение энергозатрат на этой стадии производственного цикла.

Переработка оборотного брака. Система переработки оборотного брака является одной из основных составляющих частей технологической схемы при производстве клееных видов бумаги и картона [2, 200, 249, 370–392].

В блок-схеме (рис. 5.2) система переработки оборотного брака предусматривает сначала редиспергирование мокрого брака в гауч-мешалке (узел X) и сухого брака в гидроразбивателе (узел XI). Затем редиспергированный мокрый (поток № 41) и сухой (поток № 42) брак аккумулируется в бассейне (узел XII), откуда он потоком № 2 возвращается в основной технологический поток, в частности, в размоточную волокнистую суспензию (узел I).

В результате редиспергирования мокрого и сухого оборотного брака происходит интенсивное механическое воздействие роторов гидроразбивателей, размалывающей гарнитуры и перекачивающих насосов на целлюлозные волокна и проклеивающие комплексы. Это приводит, во-первых, к нежелательному укорочению волокон [2], что ухудшает бумагообразующие свойства редиспергированной суспензии, и, во-вторых, к «отрыву» от их поверхности проклеивающих комплексов, что вызывает необходимость *повторной проклейки* оборотного волокна вместо его *доклейки* с учетом содержания в оборотном браке проклеивающих комплексов.

Цель переработки оборотного брака заключается в получении редиспергированного волокна с максимальным сохранением его бумагообразующих свойств и обеспечении постоянного его качества и количества, возвращаемого в основной технологический поток. *Функциональное назначение* системы переработки оборотного брака заключается в его редиспергировании (получение суспензии кон-

центрацией 2–6% в узлах X и XI) и последующего дозирования ее постоянного количества из аккумулирующего бассейна (узел XII) в основной технологический поток (узел I).

Способы переработки оборотного брака зависят от режимов проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли. Рассмотрим два противоположных варианта:

– *способ 1* – бумага и картон проклеены в режиме гомокоагуляции и содержат крупнодисперсные и электронейтральные коагуляты;

– *способ 2* – бумага и картон проклеены в режиме гетероадагуляции и содержат мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы.

Учет возможных последствий. *Способ 1* (существующая технология), по нашему мнению, уступает *способу 2* (предлагаемая технология) по следующим причинам:

1. Реализация *способа 1* приводит к тому, что в результате механического воздействия редиспергирующего оборудования происходит «отрыв» от поверхности целлюлозных волокон разновеликих и крупнодисперсных коагулятов, обладающих невысокими адгезионными свойствами. Поэтому содержание таких проклеивающих комплексов в редиспергированной бумажной массе уменьшается от 58–65 до 10–15%. Это вызывает необходимость осуществления *повторной проклейки* оборотного брака совместно со свежепоступающим волокнистым сырьем, что увеличивает удельные расходные нормы химикатов (для ГМК – в узел II, для электролита – в узел IV и для катионного полиэлектролита – в узел V).

2. *Способ 2* в отличие от *способа 1* обеспечивает повышенную степень удержания мелкодисперсных пептизированных частиц в структуре бумаги и картона, достигающую 85–92% [2]. Поэтому в результате редиспергирования оборотного брака от поверхности целлюлозных волокон отрывается минимальное количество пептизированных частиц, не превышающее 25–30%. На поверхности волокон остается 60–62% проклеивающих комплексов. Это позволяет заменить традиционную стадию *повторной проклейки* редиспергированного оборотного брака на стадию его *доклейки*.

Вывод несостоятельных альтернатив позволяет отдать предпочтение *способу 2* и отказаться от *способа 1*.

Принятие решений. Перевод процесса канифольной проклейки от режима гомокоагуляции (*способ 1*) к режиму гетероадагуляции (*способ 2*) позволяет заменить повторную проклейку редиспергированного оборотного брака на его «доклейку» [2].

Использование оборотной воды. В технологической схеме (рис. 5.1) предлагается использовать оборотную воду следующим образом: оборотная (регистравая) вода, удаляемая при обезвоживании бумажного и картонного полотна в узле VI (отлив), потоком № 22 направляется в узел XIII (сборник регистровых вод первого разбора). Затем она потоком № 20 подается во всасывающий патрубок смешительного насоса (узел V), где происходит разбавление 2–6%-ной проклеенной волокнистой суспензии до концентрации 0,4–0,8%.

Оборотная вода, удаляемая в узле VII (гауч-вал) потоком № 28 направляется в узел XIV (сборник регистровых вод второго разбора), откуда она потоком № 24 направляется в узел X (гауч-мешалка) и потоком № 37 в узел XI (гидродробитель сухого оборотного брака).

Избыточное количество оборотной воды из узла XIII потоком № 26 направляется в узел XIV, из которого она потоком № 30 поступает на стадию осветления (узел XV) для улавливания взвешенных веществ. Последние в виде скопа потоком № 14 возвращаются в основной технологический поток в узел III, а осветленная вода (поток № 7) используется для роспуска свежепоступающего волокнистого сырья в узле I.

Рассматриваемая система использования оборотной воды относится к традиционным. Однако в отличие от существующей технологии проклейки бумаги и картона в режиме гомокоагуляции предлагается повысить степень замкнутости водопотребления на бумажных и картонных предприятиях и, следовательно, минимизировать отрицательное воздействие на окружающую среду [393–405].

Принятие решений. Для комплексного решения технологических, экономических и экологических проблем, возникающих при производстве клееных видов бумаги и картона, предлагается максимизировать использование оборотной воды путем использования ее на стадиях роспуска свежепоступающего волокнистого сырья (узел I) и разбавления 2–6%-ной проклеенной волокнистой суспензии (узел V) до концентрации 0,4–0,8%. Принятое решение является оправданным в том случае, когда процесс канифольной проклейки бумаги и картона проводится в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

Выводы по главе 5

1. Разработанная ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона ГМК в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц снижает удельные расходные нормы ГМК на 30–40% и электролита

в 1,5–4,0 раза за счет повышения степени удержания проклеивающих комплексов от 58–65 до 85–92%. Дополнительное присутствие в проклеенной волокнистой суспензии слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС в количестве 0,3–0,4% от абсолютно сухого волокна обеспечивает пептизацию коагулятов, а также повышает степень удержания волокна от 95 до 99% и сульфат-ионов в 1,5–2,5 раза [319–320].

2. Для проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц необходимо обеспечить протекание следующих процессов:

– *коагуляция ГМК* в машинном бассейне и образование *пептизирующихся коагулятов*, имеющих степень агрегирования не более 12 и размер до 1080 нм; для этого в бумажную массу, содержащую частицы дисперсной фазы ГМК, необходимо обеспечить дозирование раствора электролита (сульфата алюминия) в количестве, удовлетворяющем соотношениям нейтральная ГМК : электролит = 1 : 1,2 и высокосмоляная ГМК : электролит = 1 : 0,8 [325–328, 332–338, 369–372];

– *пептизация коагулятов* в смесительном насосе и *получение пептизированных частиц*, имеющих размер 175–216 нм и ξ -потенциал +50 мВ; этот процесс протекает в присутствии $1,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л гексаакваалюминиевых ионов и $2,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС [346–349, 376–380];

– *гетероадагуляция пептизированных частиц* на поверхности целлюлозных волокон в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины [350–363, 381–392].

6. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Процесс проклейки бумаги и картона начинается с момента введения ГМК в волокнистую суспензию и завершается в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины. Поэтому производство клееных видов бумаги и картона относится к сложным химико-технологическим системам, в которых протекающие физико-химические и коллоидно-химические процессы и явления на каждой стадии производственного цикла влияют на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумажной и картонной продукции, а также на технико-экономические и экологические показатели предприятий.

При производстве клееных видов бумаги и картона в кислой и нейтральной средах процесс канифольной проклейки подвержен активному воздействию многих технологических факторов (рис. 6.1). Следует обратить особое внимание на следующие основные управляемые независимые факторы:

- вид и свойства волокнистого сырья;
- композиционный состав бумаги и картона по волокну;
- кислотность и температура волокнистой суспензии;
- вид и расход ГМК, наполнителя, электролита и катионного полиэлектролита;
- соотношение между расходами ГМК и электролита;
- последовательность введения в основной технологический поток ГМК, наполнителя, электролита и катионного полиэлектролита;
- режимы формования, прессования и сушки бумажного и картонного полотна;
- качество производственной воды.

6.1. Вид и свойства волокнистого сырья

При производстве клееных видов бумаги и картона применяют различные виды волокнистого сырья [69, 404, 406–412], к числу которых относятся целлюлоза из хвойных и лиственных пород древесины, древесная масса и макулатура. Они отличаются электрокинетическим потенциалом волокон (табл. 6.1) и бумагообразующими свойствами (рис. 6.2).

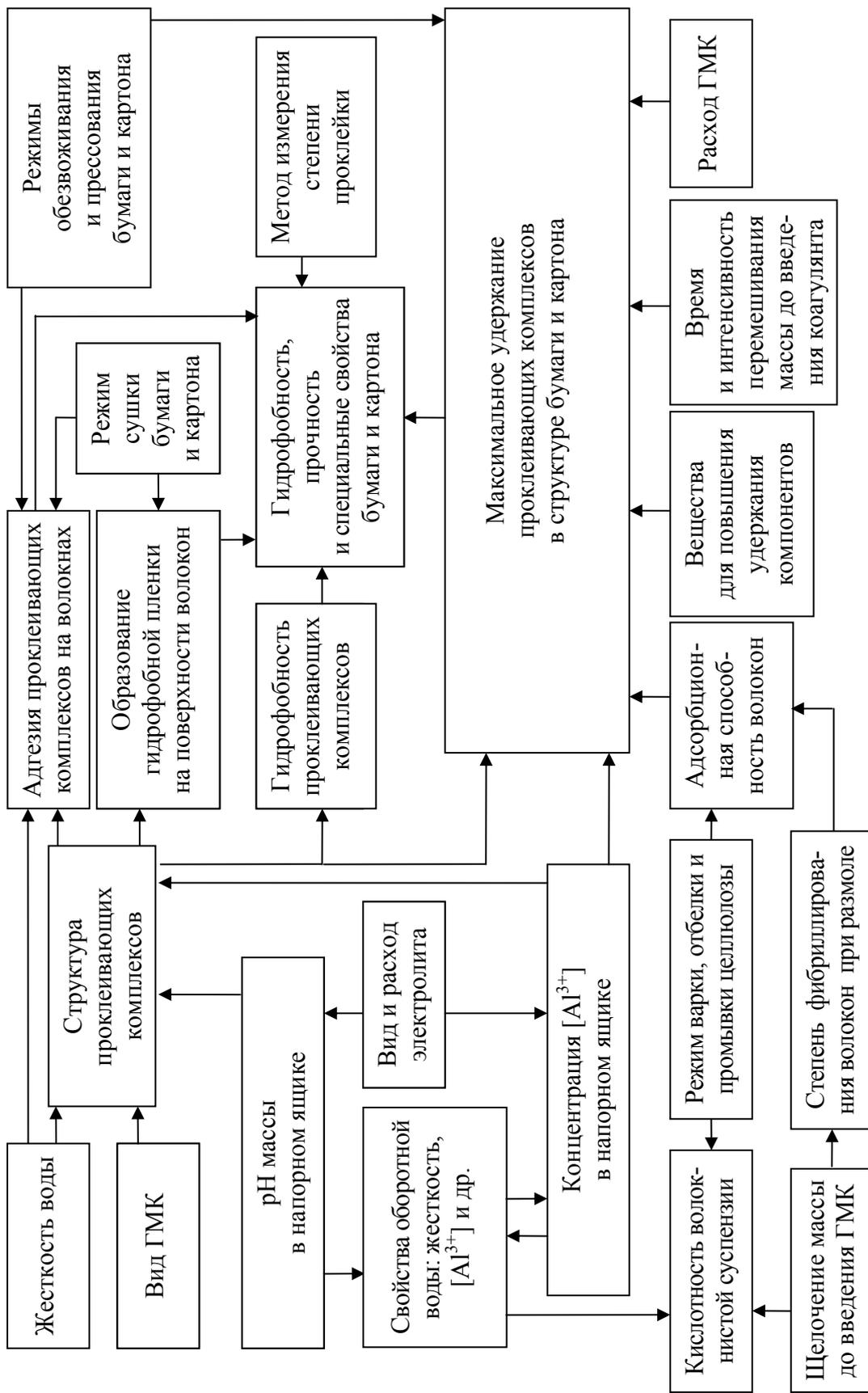


Рис. 6.1. Основные технологические факторы и их влияние на свойства бумаги и картона

Электрокинетический потенциал волокон

| Вид волокнистого полуфабриката | Электрокинетический потенциал, мВ |
|---|-----------------------------------|
| Древесная масса | -17,2 |
| Химическая древесная масса из эвкалипта | -26,2 |
| Полуцеллюлоза лиственная нейтрально-сульфитная | -35,6 |
| Полуцеллюлоза сосновая нейтрально-сульфитная | -46,1 |
| Целлюлоза сосновая сульфатная небеленая | От -24,5 до +5 |
| Целлюлоза лиственная сульфатная небеленая | -31,4 |
| Целлюлоза сосновая сульфитная небеленая | -33,7 |
| Целлюлоза лиственная сульфитная небеленая | От -9 до -15 |
| Целлюлоза сосновая сульфитная беленая | -21,1 |
| Целлюлоза хвойная сульфатная беленая (Канада) | От -22,6 до -31,3 |
| Целлюлоза хвойная сульфатная беленая (Скандинавские страны) | -32,9 |
| Целлюлоза хлопковая | -21,1 |
| Целлюлоза Кросса и Бивена | -22,9 |

Зависимости (рис. 6.2) свидетельствуют о том, что вид и свойства волокнистого сырья оказывают существенное влияние на свойства бумаги и картона. В данном случае образцы бумаги массой 80 г/м^2 изготавливали из целлюлозы белой сульфатной хвойной (рис. 6.2, *а*), целлюлозы сульфатной белой из лиственных пород древесины (рис. 6.2, *б*) и макулатуры белой (рис. 6.2, *в*) со степенью помола 40°ШР . В качестве ГМК использовали три вида высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, отличающихся видом используемой канифоли (кривая 1 – 100% талловой канифоли, кривая 2 – 50% талловой и 50% живичной канифоли и кривая 3 – 100% живичной канифоли). Расход R ТМВС-2Н увеличивали от 0,5 до 2,5% от абсолютно сухого волокна. Коагуляцию высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н осуществляли с использованием раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Для образования пептизирующихся коагулятов необходимо, чтобы соотношение между дисперсной фазой ГМК и электролитом составляло 1 : 1,3.

Для обеспечения пептизации коагулятов в бумажную массу добавляли электролит в количестве 1 : 0,6. Суммарное содержание электролита в системе соответствовало соотношению 1 : 1,9. Полученные пептизированные частицы имели размер 180 нм и ξ -потенциал в пределах от +28 до +35 мВ.

Получено, что высокими гидрофобными свойствами обладают образцы бумаги, изготовленные из целлюлозы сульфатной белой хвойной (рис. 6.2, *а*). При $R = 1,5$ степень проклейки по штриховому методу достигает максимальных значений, равных 2,4 мм, а впитываемость при одностороннем смачивании, наоборот, минимальных значений (5–10 г/м²). При использовании целлюлозы сульфатной белой из лиственных пород древесины (рис. 6.2, *б*) аналогичной гидрофобностью обладают образцы бумаги $R = 1,7$. При этом вид используемой канифоли не изменяет представленную закономерность. Однако использование макулатуры белой, как видно из рис. 6.2, *в*, не позволяет достичь высоких гидрофобных свойств даже при повышенном расходе ГМК.

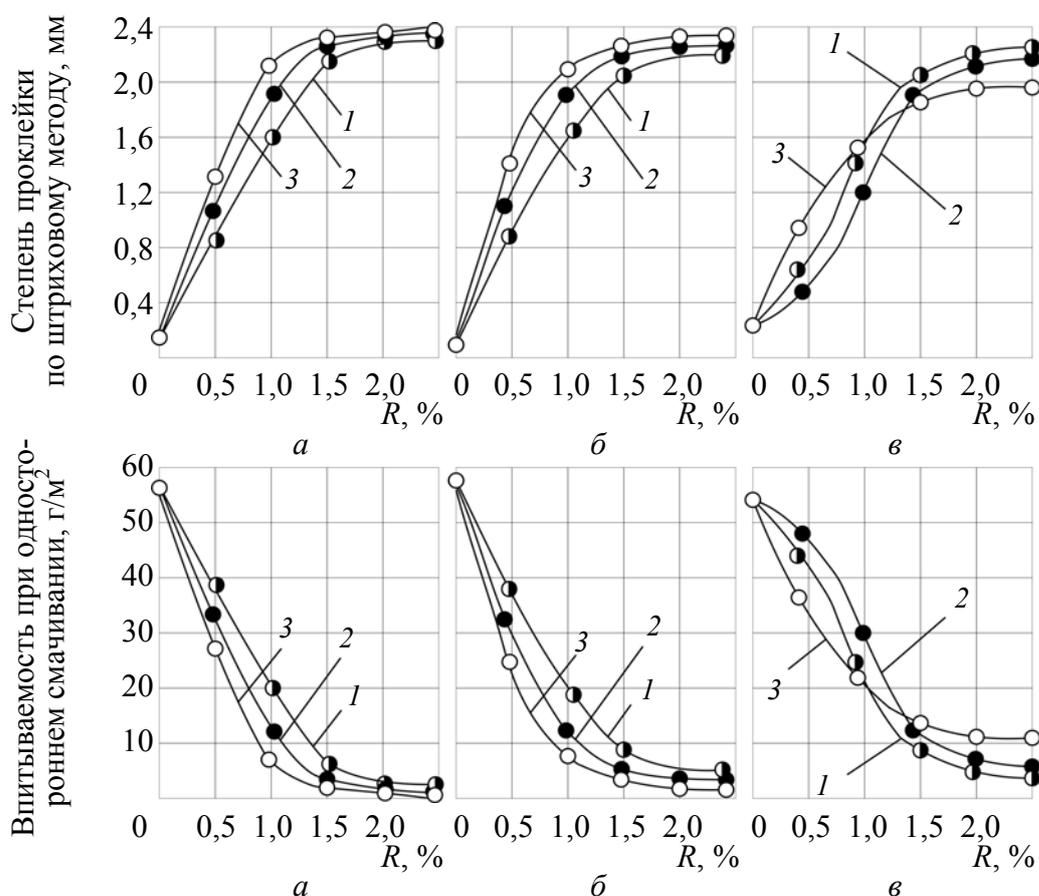


Рис. 6.2. Гидрофобность образцов бумаги в зависимости от расхода высокосмоляной ГМК R , % от абсолютно сухого волокна:
а – целлюлоза сульфатная белая хвойная;
б – целлюлоза сульфатная белая из лиственных пород древесины;
в – макулатура белая

Таким образом, вид и свойства волокнистого сырья влияют на гидрофобность бумаги и картона [409–412].

6.2. Композиционный состав бумаги и картона по волокну

На ведущих бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь и за рубежом широко применяют такие виды беленой целлюлозы, как сульфитная хвойная, сульфатная хвойная и сульфатная из лиственных пород древесины или смешанные композиции. При проклейке бумаги и картона *в кислой среде* по традиционной технологии, как отмечает Д. М. Фляте [200], по степени проклеиваемости волокнистые материалы располагаются в следующей последовательности: целлюлоза сульфатная небеленая > древесная масса > целлюлоза сульфатная беленая > целлюлоза сульфитная беленая > целлюлоза сульфитная небеленая > тряпичная полумасса. Ограничения по использованию более дешевой целлюлозы из лиственных пород древесины объясняются снижением прочности бумаги и картона. Расход нейтральных гидродисперсий ТМ и ЖМ находится в пределах 25,0–31,5 кг/т [200]. Процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции, так как роль проклеивающих комплексов выполняют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, сформированные из 12–35 электронейтральных коагулюмов.

При проклейке бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц повышаются гидрофобность и максимально сохраняются межволоконные силы связей [409, 413–416]. При этом величина ξ -потенциала пептизированных частиц зависит от коллоидно-химических свойств нейтральных и высокосмоляных ГМК, размеров коагулятов и условий обеспечения их пептизации [410–412].

При проклейке бумаги и картона в кислой среде с применением нейтральных ГМК образовавшиеся новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных пептизированных частиц отличаются величиной ξ -потенциала. Например, при использовании гидродисперсии ТМ ξ -потенциал находится в пределах от +27 до +30 мВ, а при использовании ТМВС-2 и ЖМ – от +22 до +25 мВ.

При проклейке в нейтральной среде с использованием высокосмоляных ГМК пептизированные частицы имеют повышенные значения ξ -потенциала. Они находятся в пределах от +30 до +35 мВ при использовании гидродисперсии ТМВС-2Н, от +32 до +37 при использовании ТМАС-3Н и от +28 до +32 мВ при использовании Sacocell-309.

Все это отражается на впитываемости бумаги (рис. 6.3), разрывной длине (рис. 6.4), степени удержания наполнителя (карбоната кальция) (рис. 6.5) и содержании сухих веществ в регистровой воде (рис. 6.6).

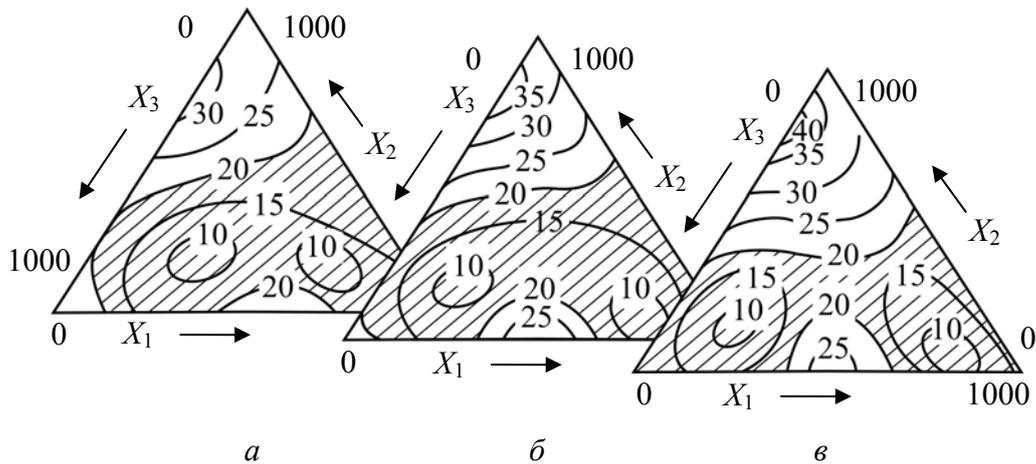


Рис. 6.3. Влияние композиционного состава бумаги по волокну (X_1 – X_3) на впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2 , при расходах высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, кг/т :
a – от 15; *б* – до 13; *в* – 11

На рис. 6.3–6.6 приняты следующие условные обозначения: X_1 – целлюлоза беленая сульфитная хвойная, доли ед.; X_2 – целлюлоза беленая сульфатная хвойная, доли ед.; X_3 – целлюлоза беленая сульфатная из лиственных пород древесины, доли ед.

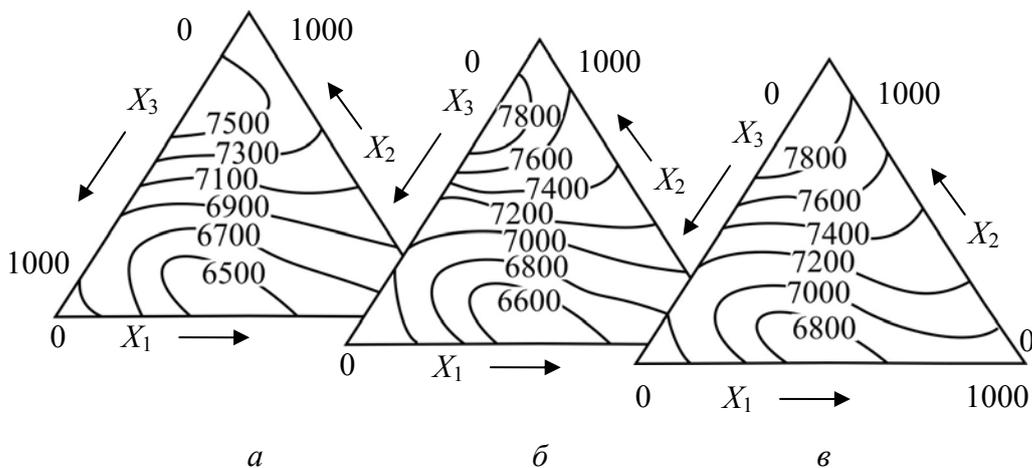


Рис. 6.4. Влияние композиционного состава бумаги по волокну (X_1 – X_3) на разрывную длину образцов бумаги, м, при расходах высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, кг/т :
a – от 15; *б* – до 13; *в* – 11

Из рис. 6.3 и 6.4 видно, что процесс проклейки волокнистой суспензии в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц обеспечивает для бумаги и картона высокие показатели качества.

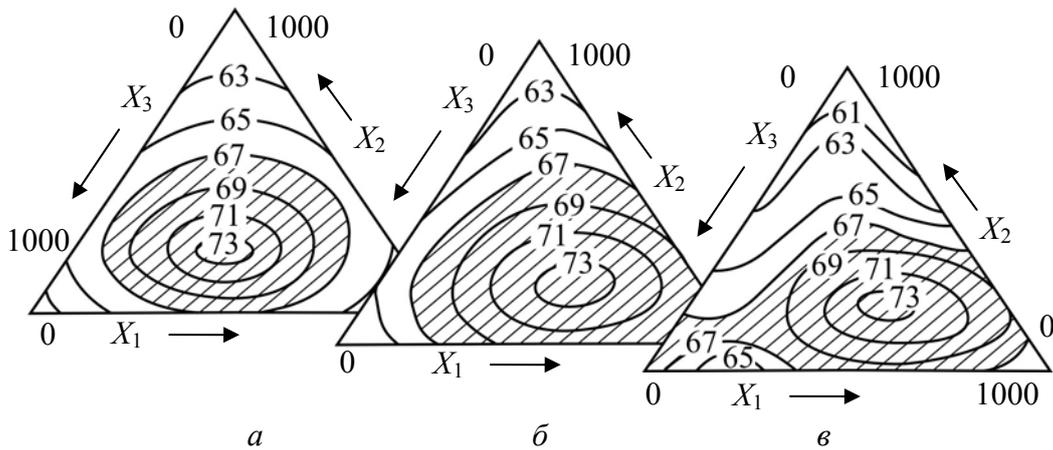


Рис. 6.5. Влияние композиционного состава бумаги по волокну (X_1 – X_3) на степень удержания наполнителя (карбоната кальция), %, при расходах высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, кг/т:
a – от 15; *б* – до 13; *в* – 11

Следовательно, перевод процесса проклейки бумаги и картона из кислой среды в нейтральную при одновременном смещении режима гомокоагуляции к режиму гетероадагуляции позволяет расширить возможности использования волокнистого сырья в композиции высококачественных видов продукции. При этом минимизируются затраты на проклейку [359] и максимально сохраняется первоначальная прочность изготовленной продукции [411–417].

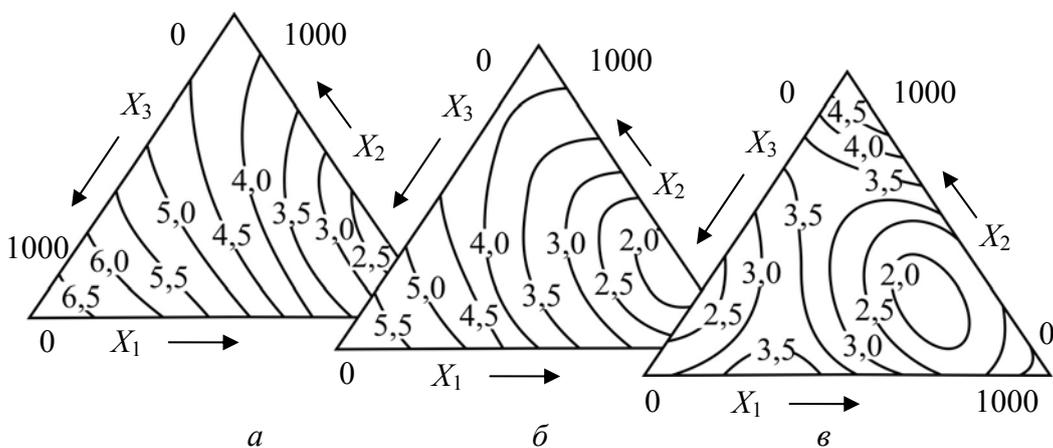


Рис. 6.6. Влияние композиционного состава бумаги по волокну (X_1 – X_3) на содержание сухих веществ в регистровой воде, мг/л, при расходах высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, кг/т:
a – от 15; *б* – до 13; *в* – 11

Установлено, что в присутствии 140 кг/т наполнителя (карбоната кальция) образцы бумаги обладают высокими показателями качества

при одновременном снижении расхода высокосмоляной ГМК от 15 (рис. 6.3–6.6, *a*) до 13 (рис. 6.3–6.6, *б*) и 11 (рис. 6.3–6.6, *б*) кг/т. Выделенные области оптимальных значений на рис. 6.3–6.6 демонстрируют возможность получения высококачественных видов бумаги и картона с расширением использования различных видов волокнистого сырья.

Видно, что замена нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н смещает процесс проклейки из кислой области в нейтральную. Получено, что степень удержания пептизированных частиц в структуре бумаги и картона по сравнению с коагулятами повышается от 63–72 до 76–81%. В то же время снижение расхода ГМК от 15 до 11 кг/т позволяет повысить степень удержания проклеивающих комплексов до 92–94%.

Следует отметить, что применительно к ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», на котором используется бисульфитная небеленая целлюлоза собственного производства, замена нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н позволяет не только перевести процесс канифольной проклейки из кислой среды в нейтральную, но и снизить долю целлюлозы от 70 до 50% за счет увеличения содержания макулатуры в композиции бумаги и картона от 30 до 50%.

Подтверждением этого вывода, имеющего важное практическое значение, являются зависимости, представленные на рис. 6.7 и демонстрирующие влияние расходов высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н X_1 , электролита X_2 и композиционного состава образцов бумаги по волокну X_3 на качество образцов бумаги. При этом X_1 изменяется от 1,0 до 2,5% от абсолютно сухого волокна, а X_2 увеличивается от 2,0 до 5,0% от абсолютно сухого волокна. Видно, что условия проклейки волокнистой суспензии X_1 и X_2 влияют на гидрофобность (*a*) и прочность (*б*) образцов бумаги, изготовленных из бисульфитной небеленой целлюлозы и макулатуры X_3 . Содержание макулатуры в композиции образцов бумаги увеличивается от 20 до 50%. Гидрофобность (*a*) и прочность (*б*) образцов характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании и разрывной длиной соответственно.

При изготовлении бумаги и картона из небеленой бисульфитной целлюлозы и сборной макулатуры, как видно из рис. 6.7, очевидны достоинства процесса канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции по сравнению с процессом канифольной проклейки в кислой среде в режиме гомокоагуляции. Это относится как к расходу ГМК, который уменьшается от 2,5 до 1,8% от

абсолютно сухого волокна, так и к расходу электролита, который снижается от 5,0 до 2,7% от абсолютно сухого волокна. Такой режим проклейки бумажной массы обеспечивает впитываемость при одностороннем смачивании не более 15 г/м² (рис. 6.7, а) и разрывную длину не менее 470 м (рис. 6.7, б).

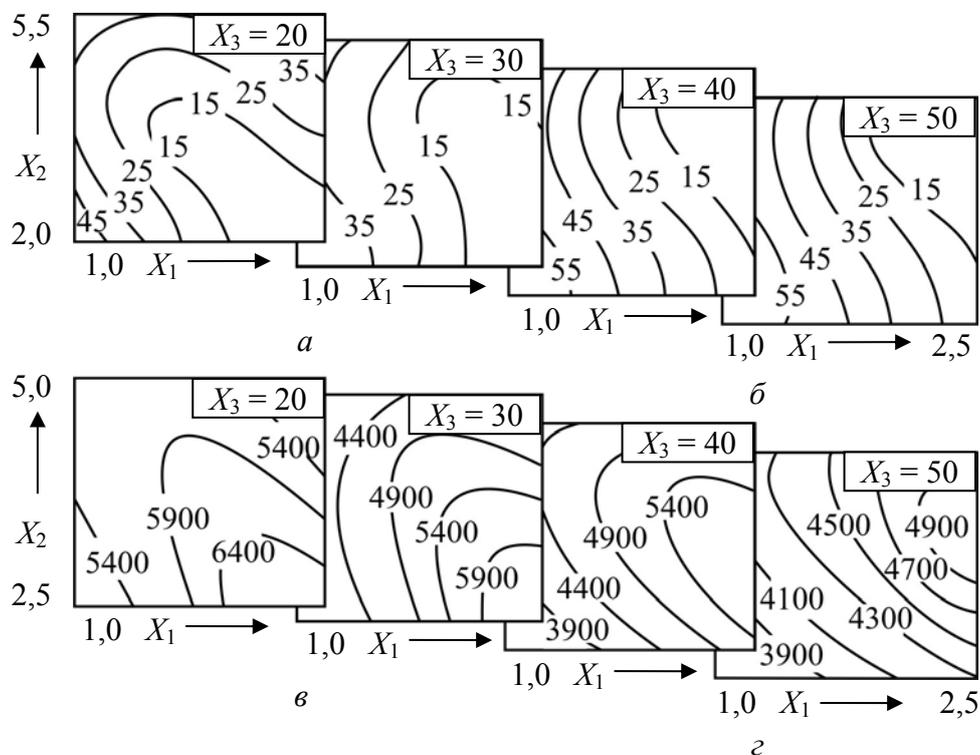


Рис. 6.7. Двумерные сечения поверхности отклика изменения свойств образцов бумаги в зависимости от расходов высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н X_1 , %, электролита X_2 , %, и макулатуры X_3 , %:
 а и б – впитываемость при одностороннем смачивании, г/м²;
 в и г – разрывная длина, м

Таким образом, композиционный состав бумажной массы по волокну влияет на качество клееных видов бумаги и картона [417]. Установлено, что замена процесса канифольной проклейки в кислой среде на проклейку в нейтральной среде при одновременном смещении из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц способствует улучшению гидрофобности и сохранению прочности бумаги и картона, что позволяет заменить часть дорогостоящей целлюлозы на более дешевые и доступные волокнистые полуфабрикаты, к числу которых относятся различные марки белой и сборной макулатуры.

6.3. Кислотность и температура волокнистой суспензии

Кислотность волокнистой суспензии. Одним из важных факторов, влияющих на эффективность процесса проклейки бумаги и картона, является кислотность волокнистой суспензии, характеризуемая величиной рН на различных стадиях производственного цикла. Особое значение имеет рН волокнистой суспензии на стадии обезвоживания бумажного полотна в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины, так как удаляемая подсеточная вода многократно используется для роспуска свежепоступающего волокнистого сырья и разбавления проклеенной бумажной массы в смесительном насосе перед очисткой с последующей подачей ее в напорный ящик.

Поэтому значения рН волокнистой суспензии (до введения в нее нейтральной или высокосмоляной ГМК и после осуществления процесса электролитной коагуляции) вносят свои коррективы в формирование структуры проклеивающих комплексов, роль которых могут выполнять электронейтральные и разновеликие коагуляты и мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы, так как вид и свойства проклеивающих комплексов влияют на удержание их в структуре бумажного и картонного полотна. Все это отражается на гидрофобности бумаги и картона [2].

При канифольной проклейке бумаги и картона нейтральными ГМК целесообразно поддерживать рН проклеенной волокнистой суспензии в напорном ящике не выше 5,5 [318], а при проклейке высокосмоляными ГМК – не ниже 6,3 [188]. Эффективность проклейки нейтральными ГМК значительно снижается при рН выше 5,5, так как в этом случае формируются коагуляты в области критических значений ξ -потенциала [22, 188].

Для оперативного определения в системе содержания сульфата алюминия используют показатель общей кислотности. Рекомендуется поддерживать общую кислотность в пределах 50–125 мг-экв/л [237].

Перевод процесса проклейки бумаги и картона из кислой среды в область нейтральных значений рН достигается за счет замены нейтральных ГМК на высокосмоляные, отличающиеся целенаправленной модификацией смоляных кислот канифоли с последующей их частичной нейтрализацией. Применение высокосмоляных ГМК позволяет уменьшить пенообразование на бумаго- и картоноделательной машине. Известно [62, 63], что тенденция к пенообразованию минимальна при рН выше 6,0. Проклеивающие комплексы, образующиеся при этих значениях рН, содержат большое количество свободных смоляных

кислот, которые, в свою очередь, являются эффективными дестабилизаторами пены.

Стандартный (общепринятый) процесс канифольной проклейки бумаги и картона предусматривает дозирование ГМК в волокнистую суспензию, имеющую нейтральную или близкую к нейтральной среду. При необходимости можно проводить нейтрализацию бумажной массы щелочью с целью повышения ее рН до 6,3–7,0. После равномерного распределения частиц дисперсной фазы ГМК по всему объему волокнистой суспензии в нее дозируют раствор электролита до снижения ее рН от 7,3–7,6 до 6,5–7,2. Такой режим проклейки применяется на ведущих бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь (например, на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака, ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”», ОАО «Бумажная фабрика “Герой труда”», ОАО «Картонно-бумажный завод “Альберин”» и ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат») и за рубежом (например, на ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат» и др.).

Обратный процесс подразумевает частичную или полную дозировку раствора электролита до введения ГМК в волокнистую суспензию. Такая схема рекомендуется при использовании оборотной воды высокой жесткости или высокощелочной массы.

Неправильный процесс проклейки заключается в дозировании в закисленную волокнистую суспензию (рН 5,0–5,4) сначала ГМК, а затем – раствора электролита. Это приводит к образованию значительных количеств свободных смоляных кислот, вызывая смоляные затруднения.

При правильном введении нейтральных и высокосмоляных ГМК и раствора коагулянта в основной технологический поток рН волокнистой суспензии влияет на средний диаметр $d_{ср}$, мкм, образовавшихся проклеивающих комплексов (рис. 6.8). При этом кислотность суспензии зависит от содержания в системе электролита R , мас. ч./мас. ч. ГМК (рис. 6.9). Все это отражается на структуре и степени удержания проклеивающих комплексов $СТУ_k$, %, (рис. 6.10) и гидрофобности бумаги и картона.

Установлено, что исходные ГМК отличаются величиной рН и размерами частиц дисперсной фазы. Об этом свидетельствуют обозначенные на рис. 6.8 точки *A* (ТМВС-2Н), *B* (Sacocell-309), *K* (ТМ) и *E* (ТМВС-2). После добавления к ГМК определенного количества электролита происходит снижение рН дисперсной системы и повышение размеров проклеивающих комплексов до значений, обозначенных на рис. 6.8 точками *C* (ТМВС-2Н), *D* (Sacocell-309), *F* (ТМ) и

N (ТМВС-2). Это влияет на степень удержания проклеивающих комплексов $СТУ_k$ (рис. 6.10) и качество бумаги и картона [2].

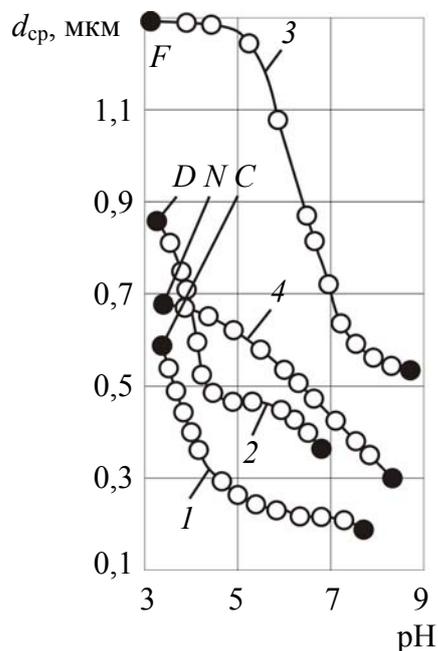


Рис. 6.8. Зависимость $d_{cp} = f(\text{pH})$ при коагуляции ГМК:
1 – ТМВС-2Н; 2 – Sacocell-309;
3 – ТМ; 4 – ТМВС-2

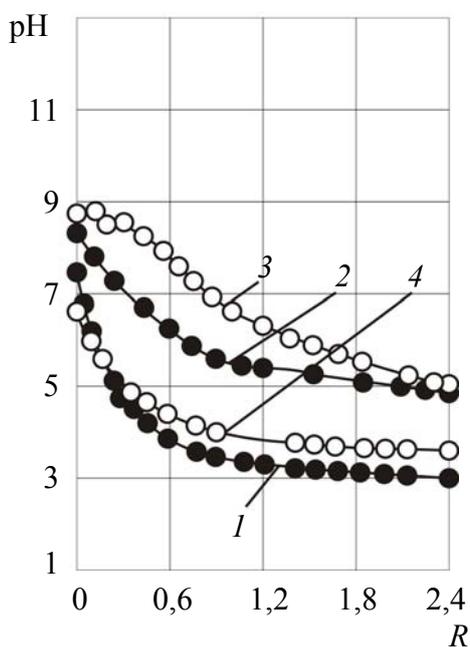


Рис. 6.9. Зависимость $\text{pH} = f(R)$ при коагуляции ГМК:
1 – ТМВС-2Н; 2 – Sacocell-309;
3 – ТМ; 4 – ТМВС-2

Из рис. 6.10 следует, что повышению гидрофобности бумаги и картона способствует увеличение степени удержания проклеивающих комплексов, образовавшихся при использовании высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н (кривая 1) и Sacocell-309 (кривая 2) и нейтральных гидродисперсий ТМ (кривая 3) и ТМВС-2 (кривая 4). При этом расходы гидродисперсий R , % от абсолютно сухого волокна, составляли 3,0% для ТМ (рис. 6.10, а) и 1,4% для ТМВС-2 (рис. 6.10, б).

Следует отметить, что увеличение содержания карбоксильных групп в ГМК от двух (гидродисперсия ТМ) до трех (гидродисперсия ТМВС-2) повышает проклеивающие свойства пептизированных частиц. Они проявляются сразу же в момент контакта частиц дисперсной фазы ГМК с положительно заряженными формами ГСА. Однако присутствующие соли жесткости производственной воды замедляют процесс пептизации коагулятов [361].

Активными центрами частиц дисперсной фазы ГМК по отношению к поливалентным катионам выступают карбоксильные группы

смоляных кислот, которые могут находиться в свободной (Н-форме) и нейтрализованной форме, блокированной ионом Na^+ (Na-форме). Соотношение между двумя формами зависит от способов модификации канифоли и степени нейтрализации смоляных кислот. Например, нейтральные гидродисперсии ТМВС-2 и ТМ содержат 5–16% свободных смоляных кислот, а в высокосмоляных гидродисперсиях ТМВС-2Н и Sacocell-309 их содержание повышается до 40–50 и 70–80% соответственно.

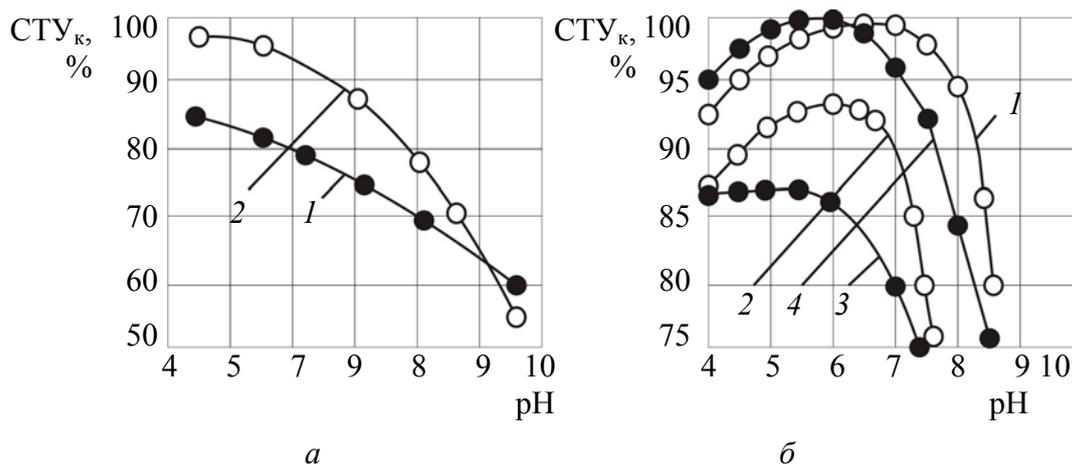


Рис. 6.10. Зависимость $\text{СТУ}_к = f(\text{pH})$ при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК:
а – немодифицированные нейтральная (кривая 1) и высокосмоляная (кривая 2) гидродисперсии;
б – модифицированные высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н (кривая 1) и Sacocell-309 (кривая 2) и нейтральные гидродисперсии ТМ (кривая 3) и ТМВС-2 (кривая 4)

Замена нейтральной гидродисперсии ТМ на ТМВС-2 при проклейке бумаги и картона в кислой среде снижает впитываемость при одностороннем смачивании от 15–17 до 10–13 г/м². Дальнейшее улучшение гидрофобности бумаги достигается при переводе режима проклейки из кислой среды в область нейтральных значений pH благодаря применению высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309 [361].

При проклейке бумаги и картона в нейтральной среде передозировка сульфата алюминия сопровождается снижением показателя гидрофобности из-за отрицательного влияния коагулятов и присутствующих сульфат-ионов. Соотношение между ГМК и электролитом может находиться в диапазоне от 1 : 0,5 до 1 : 1,0 в зависимости от структуры и физико-химических свойств частиц дисперсной фазы ГМК.

Существующая координационная теория проклейки бумаги и картона основывается на предположении о связывании частиц проклеивающих комплексов с целлюлозными волокнами через цепочки полимеризованной гидроокиси алюминия. Отрицательное действие поливалентных анионов объясняется проникновением их во внутреннюю сферу гидроксокомплексов, что приводит к ухудшению связей гидроокиси алюминия с целлюлозными волокнами и частицами дисперсной фазы ГМК. Снижение кислотности среды сопровождается удалением сульфат-ионов из структуры гидроокиси и одновременным ухудшением показателей проклейки.

Температура волокнистой суспензии. С повышением температуры волокнистой суспензии усиливается процесс хлопьяобразования, в результате чего повышается неоднородность и дисперсность проклеивающих комплексов и снижается их кроющая способность [21]. Поэтому для придания бумаге и картону необходимой степени гидрофобности требуются, как правило, повышенные расходы ГМК и электролита [2].

Так, например, повышение температуры волокнистой суспензии от 18 до 35°C сопровождается необходимостью увеличения расхода ГМК от 20 до 35 кг на тонну бумаги и картона и, следовательно, расхода электролита с учетом соотношения ГМК : электролит.

Отличительной особенностью применения высокосмоляных ГМК является возможность улучшения гидрофобности бумаги и картона при достаточно высокой температуре бумажной массы (до 40°C). В отличие от нейтральных ГМК они не теряют своей проклеивающей активности при колебаниях рН массы в широком диапазоне (от 6,0 до 7,5) [21] и характеризуются пониженной чувствительностью к солям жесткости производственной воды [2].

6.4. Вид и расход гидродисперсии модифицированной канифоли

Применение нейтральных ГМК для проклейки бумаги и картона в кислой среде. На рис. 6.11 представлены интегральные (рис. 6.11, *а*) и дифференциальные (рис. 6.11, *б*) кривые распределения частиц дисперсной фазы в 0,02 %-ных нейтральных гидродисперсиях ТМВС-2 (кривая 1), ЖМ (кривая 2) и ТМ (кривая 3). Показано, что в нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 содержатся мелкодисперсные частицы; их гранулометрический состав является однородным [2]. В отличие от гидродисперсий ТМ и ЖМ применение гидродисперсии ТМВС-2 для канифольной проклейки бумаги и картона

в кислой среде гарантирует образование коагулятов одинакового размера [184], что повышает их способность к пептизации.

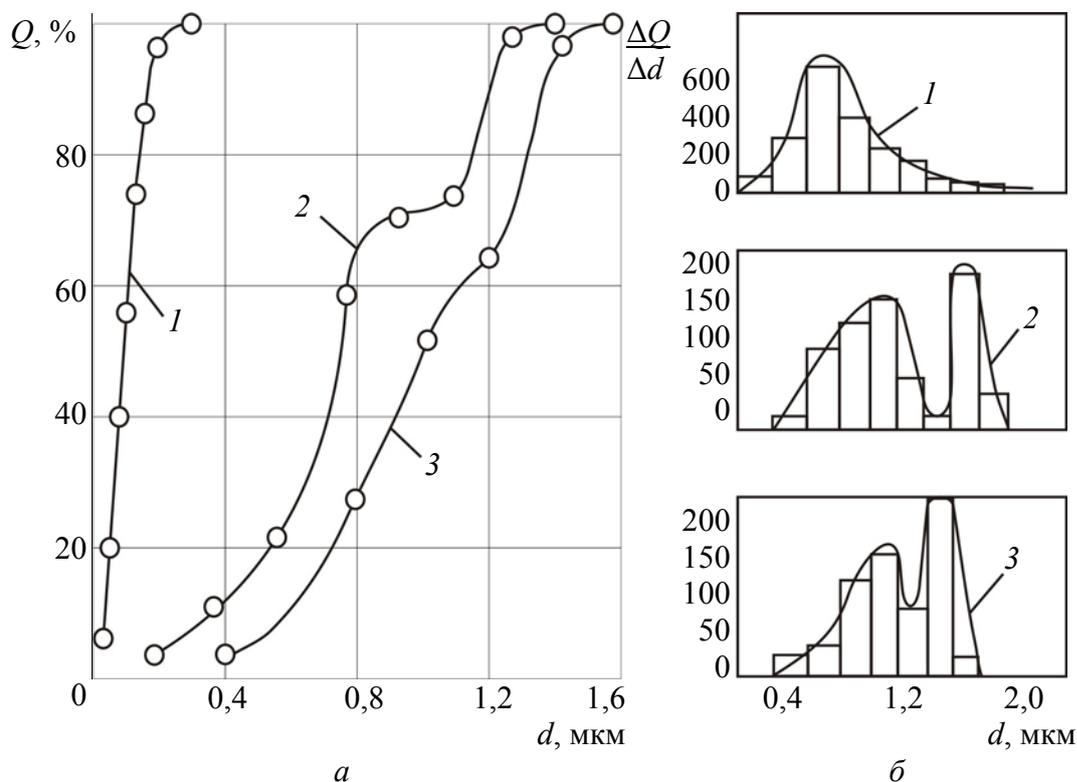


Рис. 6.11. Кривые распределения частиц дисперсной фазы в 0,02%-ных нейтральных гидродисперсиях ТМВС-2 (кривая 1), ЖМ (кривая 2) и ТМ (кривая 3): а – интегральные; б – дифференциальные

Установленные нами [418, 419] закономерности, представленные на рис. 6.12, свидетельствуют о практической возможности улучшения физико-химических и проклеивающих свойств разработанной нами высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н за счет управления процессами этерификации (рис. 6.12, а) и модификации (рис. 6.12, б) [2].

На рис. 6.12 приняты следующие условные обозначения: X_1 – вид высшего алифатического н-спирта (в данном случае $C_{12}-C_{18}$); X_2 – расход высшего алифатического н-спирта фракции $C_{12}-C_{18}$ по отношению к малеиновому ангидриду, доли ед.; X_3 и X_4 – температура, °С, и продолжительность, мин, процесса этерификации соответственно; X_5 – расход моноэфира при взаимодействии его со смоляными кислотами канифоли, % от массы канифоли; X_6 и X_7 – температура, °С, и продолжительность, мин, процесса модификации смоляных кислот

канифоли соответственно; X_8 – содержание свободных смоляных кислот в высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, %.

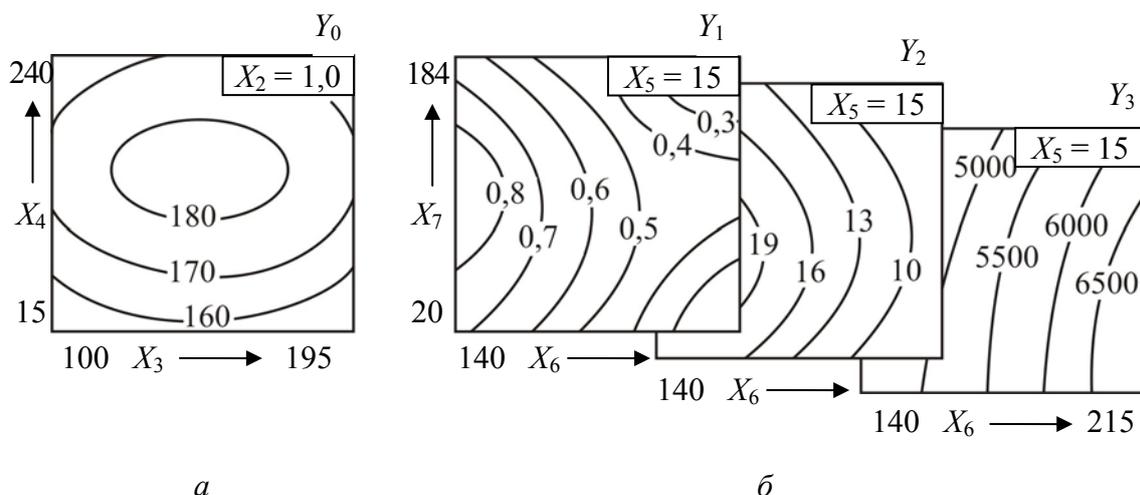


Рис. 6.12. Двумерные сечения поверхности отклика изменения свойств нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 Y_0 , Y_1 и образцов бумаги Y_2 , Y_3 в зависимости от расходных и режимных параметров процессов: a – этерификации; $б$ – модификации

При проведении процесса этерификации независимыми и управляющими факторами являются температура X_3 , °С, и продолжительность взаимодействия малеинового ангидрида и высших алифатических n -спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$ X_4 , мин, с целью получения моноэфиров, а не диэфиров. При этом X_3 увеличивали от 100 до 195°С, а X_4 – от 15 до 240 мин. Характер протекающего процесса этерификации оценивали по такому показателю, как кислотное число эфиров малеинового ангидрида и высших алифатических n -спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$ Y_0 , мг КОН/г. При этом лучшие результаты получены нами при замене n -спиртов фракции C_{10} ($X_1 = 1,0$) на n -спирты фракции $C_{12}-C_{18}$ ($X_2 = 1,0$). Выделенная область оптимальных значений позволяет получить моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических n -спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$ при определенных значениях температуры X_3 и продолжительности X_4 процесса этерификации.

Для получения высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н с заданным размером частиц дисперсной фазы Y_1 и требуемыми гидрофобными свойствами, которые оценивали по впитываемости образцов бумаги при их одностороннем смачивании водой Y_2 , целенаправленно изменяли расход моноэфира при взаимодействии его со смоляными кислотами канифоли X_5 , % от массы канифоли, температуру X_6 , °С, и продолжительность X_7 , мин, процесса модификации смоляных кислот

канифоли следующим образом: X_5 – от 5 до 45, X_6 – от 140 до 215 и X_7 – от 20 до 185. Полученная нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 содержала смоляные кислоты в количестве $X_8 = 5\%$.

Установлено, что проведение процесса проклейки в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц обеспечивает бумаге и картону низкую впитываемость при одностороннем смачивании и высокую разрывную длину.

Повышенные проклеивающие свойства высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н позволяют снизить удельные расходные нормы не только ГМК на 10–15%, но и электролита на 15–25%. Это достигается введением в структуру гидродисперсии ТМВС-2Н парафинообразных высших алифатических *n*-спиртов фракции C_{12} – C_{18} [2].

Управление расходными и режимными параметрами X_1 – X_8 позволяет целенаправленно изменять структуру, коллоидно-химические и проклеивающие свойства частиц дисперсной фазы нейтральной ГМК. Следствием этого является сначала образование пептизирующихся коагулятов, а затем получение из них мелкодисперсных ($d_n \approx d_0 = 175$ нм) и положительно заряженных пептизированных частиц, для которых ξ -потенциал находится в пределах от +22 до +25 мВ.

Последние равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Процесс канифольной проклейки бумаги и картона в кислой среде протекает в режиме гетероадагуляции. Пептизированные частицы обладают повышенными адгезионными свойствами, поэтому степень удержания их в структуре бумаги и картона повышается на 26–30%. Это уменьшает потери проклеивающих комплексов на стадии обезвоживания бумажного и картонного полотна. Кроме того, снижается пенообразование в подсеточной ванне бумаго- и картоноделательной машины, что благоприятно отражается на повышении ритмичности производственного цикла при изготовлении клееных видов бумаги и картона в кислой среде [2].

Применение высокосмоляных ГМК для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде. Присутствие в продуктах модификации канифоли свободных смоляных кислот позволяет уменьшить расход электролита и, тем самым, перевести процесс канифольной проклейки из кислой среды в нейтральную [2]. К таким проклеивающим материалам относятся высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309. Смоляные кислоты нейтрализуются частично, поэтому для стабилизации частиц дисперсной фазы высокосмоляных ГМК используется казеинат аммония.

Закономерности, представленные на рис. 6.13, демонстрируют влияние стадий нейтрализации и стабилизации при изготовлении высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н на ее физико-химические Y_1 , Y_2 и проклеивающие свойства, а также на прочность бумаги и картона Y_4 [326, 420–423]. В данном случае гидродисперсия содержит оптимальное количество казеината аммония ($X_3 = 17\%$). Образцы бумаги массой 80 г/м^2 изготавливали из целлюлозы беленой сульфатной хвойной со степенью помола 40°ШР . Расход высокосмоляной ГМК был постоянным и составлял $1,2\%$ от абсолютно сухого волокна. Проклеенная бумажная масса имела рН $6,8\text{--}7,0$.

На рис. 6.13 приняты следующие условные обозначения: X_1 – концентрация казеината аммония, % (изменяется от 10 до 31); X_2 – степень нейтрализации смоляных кислот канифоли, % (изменяется от 35 до 80); X_3 – расход казеината аммония, % ($X_3 = 17\%$).

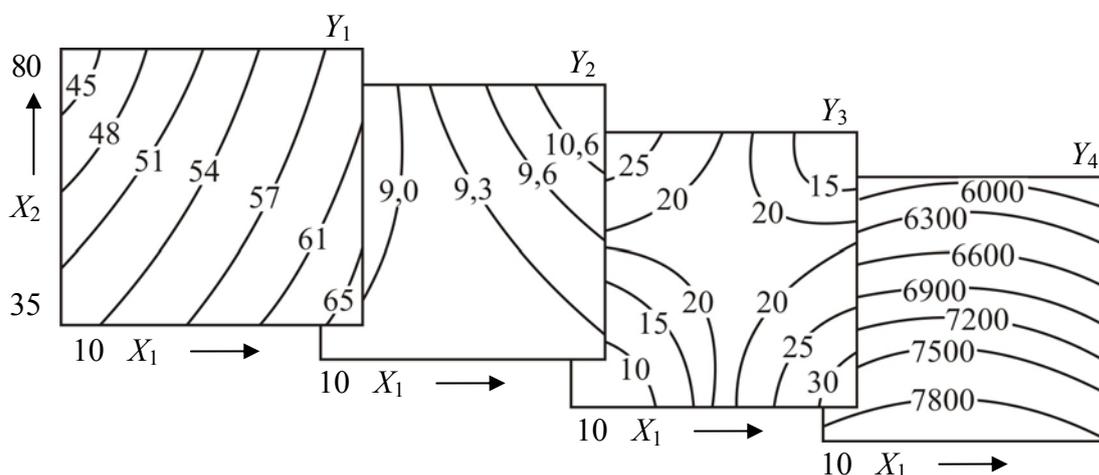


Рис. 6.13. Двумерные сечения поверхности отклика влияния X_1 и X_2 на свойства нейтральной гидродисперсии ТМВС-2Н Y_1 , Y_2 , гидрофобность Y_3 и прочность Y_4 образцов бумаги, проклеенных в нейтральной среде;
 Y_1 – содержание сухих веществ, %; Y_2 – значение рН для 3%-ной ГМК;
 Y_3 – впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2 ;
 Y_4 – разрывная длина, м

Установлено, что увеличение содержания свободных смоляных кислот $C_{\text{своб}}$, %, в высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н от 35 до 55% (рис. 6.14) позволяет улучшить ее проклеивающие свойства.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень проклейки по штриховому методу (кривая 1) возрастает от 0,8 до 2,4 мм, а впитываемость при одностороннем смачивании (кривая 2), наоборот,

уменьшается от 36 до 10–12 г/м² [2]. Это имеет важное практическое значение в технологии клееных видов бумаги и картона с использованием ГМК.

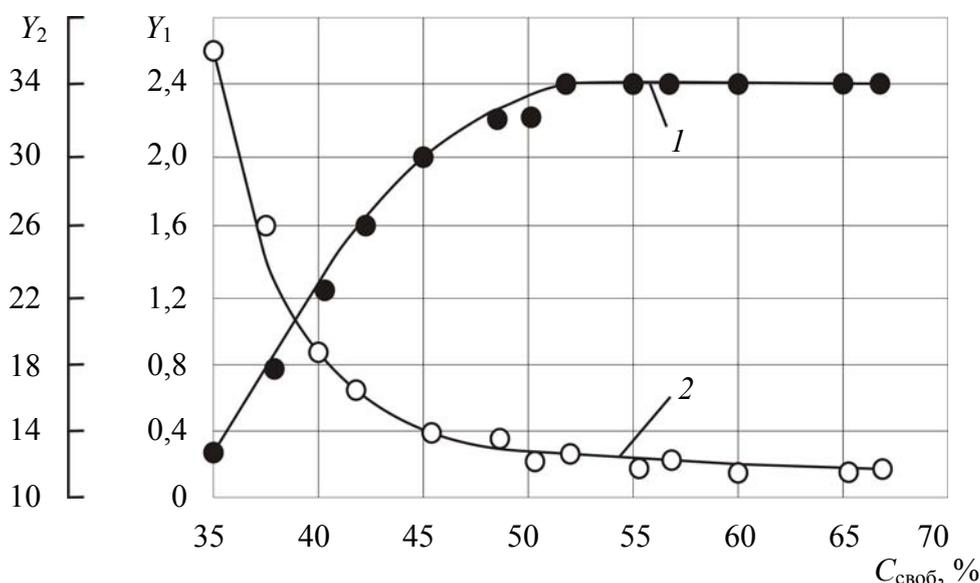


Рис. 6.14. Влияние свободных смоляных кислот $C_{\text{своб}}, \%$, на проклеивающие свойства гидродисперсии ТМВС-2Н:
 1 – степень проклейки по штриховому методу $Y_1, \text{мм}$;
 2 – впитываемость при одностороннем смачивании $Y_2, \text{г/м}^2$

Дальнейшее возрастание $C_{\text{своб}}$ от 55 до 67% сопровождается необходимостью увеличения расхода казеината аммония, что является нецелесообразным с экономической точки зрения.

Высокими проклеивающими свойствами, как видно из рис. 6.14, обладает высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н, содержащая от 45 до 55% свободных смоляных кислот.

Установлено [2], что при сопоставимых расходах высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (содержит 45–55% свободных смоляных кислот) и гидродисперсии Sacocell-309 (содержит 70–80% свободных смоляных кислот) достигаются аналогичные результаты по эффективности канифольной проклейки в режиме гетероадагуляции.

Высокие проклеивающие свойства высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н обеспечивают бумаге и картону требуемую гидрофобность при использовании различных видов волокнистого сырья. Об этом свидетельствуют зависимости, представленные на рис. 6.15 и демонстрирующие влияние расхода $R, \%$ от абсолютно сухого волокна, высокосмоляных дисперсий ТМВС-2Н (рис. 6.15, а) и Sacocell-309 (рис. 6.15, б) на гидрофобность образцов бумаги, изготовленных из

целлюлозы беленой сульфитной хвойной (кривая 1), целлюлозы беленой сульфитной из лиственных пород древесины (кривая 2) и целлюлозы небеленой бисульфитной (кривая 3). Видно, что высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н по своим проклеивающим свойствам не уступает лучшему зарубежному аналогу Sacocell-309.

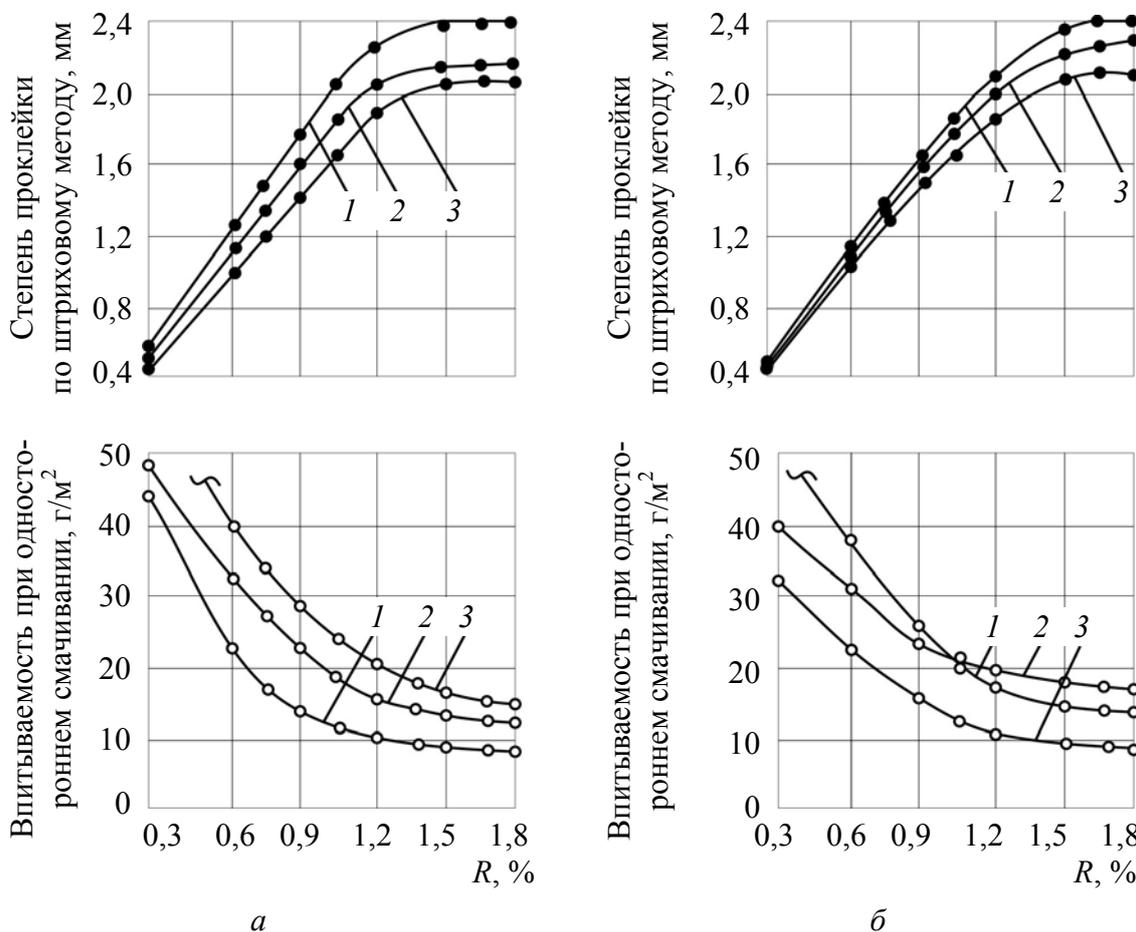


Рис. 6.15. Влияние расхода R , % от абсолютно сухого волокна, высокосмоляных гидродисперсий на гидрофобность образцов бумаги, изготовленных из различных видов волокнистого сырья:
a – ТМВС-2Н; *б* – Sacocell-309;
 1 – целлюлоза беленая сульфатная хвойная;
 2 – целлюлоза беленая сульфитная из лиственных пород древесины;
 3 – целлюлоза небеленая бисульфитная

Таким образом, вид и расход нейтральных и высокосмоляных ГМК влияют на эффективность процесса канифольной проклейки [2, 184]. Показано, что замена нейтральных ГМК, содержащих нейтрализованные смоляные кислоты, на высокосмоляные ГМК (присутствуют 40–80% свободных и 20–60% нейтрализованных смоляных кислот)

позволяет перевести процесс канифольной проклейки бумаги и картона из кислой среды в нейтральную. Показано, что смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный режим гетероадагуляции пептизированных частиц способствует повышению эффективности процесса канифольной проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах [326].

6.5. Вид и расход наполнителя

К перспективным направлениям совершенствования технологии бумаги и картона, проклеенных нейтральными и высокосмоляными ГМК в кислой и нейтральной средах соответственно, относится применение минеральных наполнителей [2]. На практике широко применяют каолин, карбонат кальция, тальк и двуокись титана.

Однако в каждом конкретном случае необходимо применять такой наполнитель, присутствие которого в структуре бумаги и картона является оптимальным. При этом качество бумаги и картона должно соответствовать регламентируемым значениям.

При проклейке бумаги и картона *в кислой среде* с использованием нейтральных ГМК снижение гидрофобных свойств меньше всего вызывают двуокись титана, тальк и гипс, больше – каолин, сульфат бария и сернистый цинк [352]. Применение карбоната кальция в этом случае является нецелесообразным, так как он разлагается с образованием оксида кальция, усиливающего гидрофильные свойства бумаги и картона.

Для повышения эффективности процесса наполнения бумаги и картона предлагается дополнительно проводить щелочную обработку оборотной воды для повышения ее pH от 4,8–5,2 до 6,3–7,0 [365].

При проклейке бумаги и картона *в нейтральной среде* с использованием высокосмоляных ГМК наиболее эффективным наполнителем является карбонат кальция [351], присутствие которого незначительно изменяет капиллярно-пористую структуру бумажного и картонного полотна и способствует повышению белизны готовой продукции. Для повышения степени удержания наполнителя предлагается применять катионные полиэлектролиты [352].

Таким образом, дополнительное присутствие наполнителей в структуре клееных видов бумаги и картона повышает белизну и снижает их себестоимость за счет частичной замены дорогостоящей целлюлозы [352, 365]. Степень удержания наполнителей возрастает на 10–15% благодаря проведению процессов проклейки и наполнения в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

6.6. Соотношение между расходами гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита

При производстве клееных видов бумаги и картона соотношение между расходами ГМК и электролита оказывает существенное влияние на качество готовой продукции [2, 238]. При этом на гидрофобность бумаги и картона влияет температура сушки, от которой зависят процессы плавления и спекания проклеивающих комплексов. Об этом свидетельствуют закономерности влияния расходов ГМК X_1 и электролита X_2 при изменении температуры сушки X_3 от 110 до 130°C на впитываемость при одностороннем смачивании (рис. 6.16) для образцов бумаги, например проклеенных высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н (рис. 6.16, а) и нейтральной гидродисперсией ТМ (рис. 6.16, б).

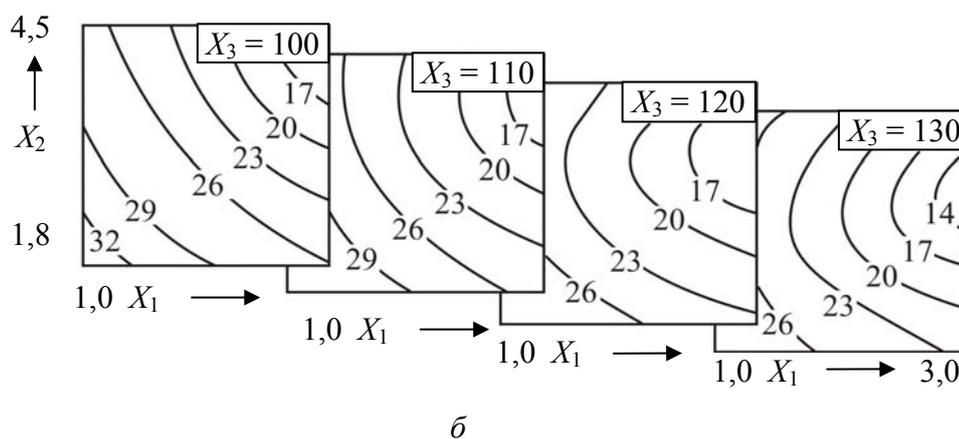
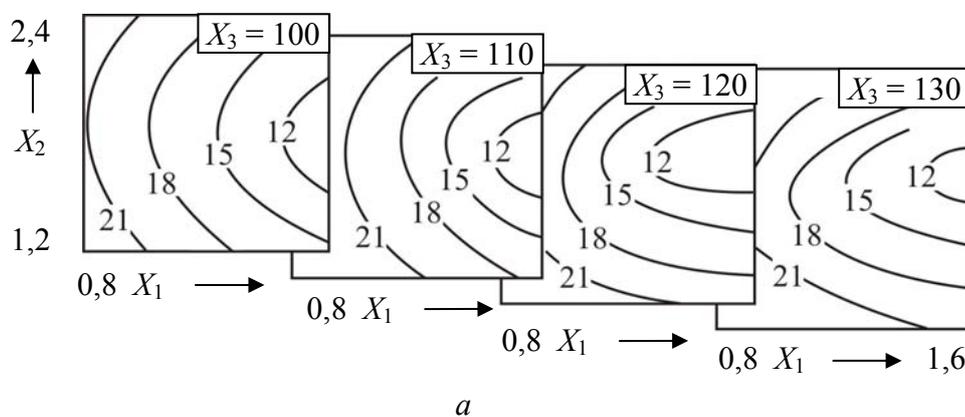


Рис. 6.16. Двумерные сечения поверхности отклика изменения впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги, проклеенных:
 а – высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н;
 б – нейтральной гидродисперсией ТМ

Из рис. 6.16, *а* видно, что впитываемость при одностороннем смачивании находится в пределах 12–21 г/м² при увеличении расходов высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н X_1 от 0,8 до 1,6% от абсолютно сухого волокна и электролита X_2 от 1,2 до 2,4% от абсолютно сухого волокна. При этом снижение температуры сушки X_3 от 130 до 110°С не вызывает ухудшения гидрофобности образцов бумаги, проклеенных в нейтральной среде, что имеет важное практическое значение при решении проблемы энергосбережения в технологии клееных видов бумаги и картона.

Однако смещение процесса проклейки бумаги и картона из нейтральной области (рис. 6.16, *а*) в кислую (рис. 6.16, *б*) сопровождается необходимостью увеличения расходов нейтральной гидродисперсии ТМ X_1 от 1,0 до 2,0% от абсолютно сухого волокна и коагулянта X_2 от 1,8 до 4,5% от абсолютно сухого волокна. Температура сушки повышается и находится в пределах 120–130°С.

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 6.16, свидетельствует о том, что при проклейке бумаги и картона высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н (рис. 6.16, *а*) в нейтральной среде при рН 6,5–7,2 и нейтральной гидродисперсией ТМ (рис. 6.16, *б*) в кислой среде при рН 4,8–5,2 гидрофобность готовой продукции зависит от соотношения ГМК : электролит. Этот фактор оказывает существенное влияние на характер процесса проклейки, который может протекать в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции пептизированных частиц.

Таким образом, для обеспечения протекания процесса проклейки бумаги и картона ГМК в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц соотношение ГМК : электролит должно составлять 1,0 : 2,1 при проклейке в кислой среде и 1,0 : 1,6 при проклейке в нейтральной среде [238].

6.7. Вид и расход катионного полиэлектролита

На рис. 6.17 представлены двумерные сечения поверхности отклика изменения впитываемости при одностороннем смачивании, г/м², для образцов бумаги, проклеенных высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н в нейтральной среде в присутствии катионных полиэлектролитов К-15 (рис. 6.17, *а*), ПДМААХ (рис. 6.17, *б*), ППЭС (рис. 6.17, *в*) и СА МХ ДМАПА (рис. 6.17, *г*).

Образцы бумаги массой 70 г/м² изготавливали из целлюлозы сульфатной беленой из лиственных пород древесины со степенью помола

40°ШР. В волокнистую суспензию последовательно дозировали ГМК, электролит (для получения пептизирующихся коагулятов) и смесь электролита X_2 и ГМК X_3 . При этом X_1 увеличивали от 1,0 до 3,0% от абсолютно сухого волокна, X_2 – от 0,1 до 0,7% от абсолютно сухого волокна и X_3 – от 0,9 до 2,0% от абсолютно сухого волокна.

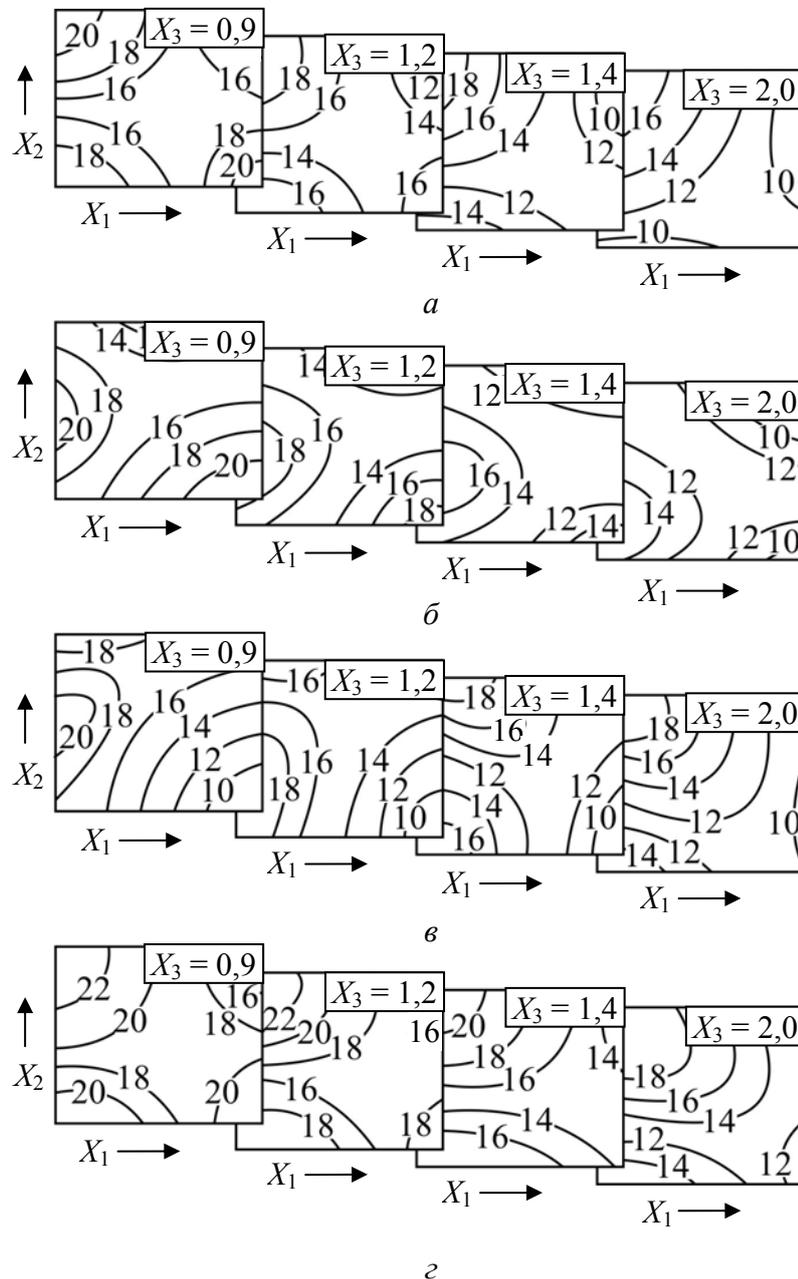


Рис. 6.17. Двумерные сечения поверхности отклика изменения впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от технологических факторов X_1 – X_3 :
 а – К-15; б – ПДМААХ; в – ППЭС; г – СА МХ ДМАПА

Дополнительное введение в проклеенную бумажную массу необходимого количества катионного полиэлектролита X_2 обеспечивает пептизацию электронейтральных и крупнодисперсных коагулятов и получение новых проклеивающих комплексов в виде положительно заряженных и мелкодисперсных пептизированных частиц. Это способствует повышению гидрофобности бумаги и картона за счет смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Получено, что лучшими гидрофобными свойствами обладают образцы бумаги, содержащие слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС. Это можно объяснить тем, что ППЭС пептизирует коагуляты [243], что свидетельствует о протекании процесса канифольной проклейки бумаги и картона *в режиме гетероадагуляции* [117, 238, 239].

Применение сильноосновных катионных полиэлектролитов К-15, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА, наоборот, приводит к дальнейшему агрегированию коагулятов [115]. Поэтому процесс канифольной проклейки бумаги и картона протекает *в режиме гомокоагуляции*.

Следует обратить особое внимание на использование слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС при проклейке бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц [424, 425].

В качестве объекта исследования (рис. 6.17) выбрана микрогетерогенная система, содержащая целлюлозные волокна (2,2 и 10,7 г для изготовления образцов бумаги (рис. 6.17, а) и картона (рис. 6.17, б)), воду (220,0 г (для а) и 1050,0 г (для б) соответственно) и расчетные количества ГМК (расход увеличивали от 0 до 2,1% от абсолютно сухого волокна), электролита (расход увеличивали от 0 до 6,0% от абсолютно сухого волокна) и катионного полиэлектролита ППЭС (расход увеличивали от 0 до 0,6% от абсолютно сухого волокна).

В качестве волокнистого сырья использовали целлюлозу сульфатную беленую из хвойной древесины (ГОСТ 9571-89), размолотую в лабораторном ролле до степени помола 40°ШР. Для проклейки 1%-ной волокнистой суспензии применяли 2,0%-ную высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н X_3 . Для коагуляции ГМК использовали 5%-ный раствор электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$). Для пептизации коагулятов применяли слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС X_2 .

Качество образцов бумаги и картона оценивали по таким показателям, как впитываемость при одностороннем смачивании Y_1 , г/м², и влагопрочность Y_2 , %, которые определяли на аппарате Кобба по ГОСТ 12606-82Е и на разрывной машине фирмы «Lorrens & Wettre»

(Швеция) по ISO 1924-2. Степень удержания проклеивающих комплексов Y_3 , %, определяли по методу экстрагирования в этиловом спирте, а также рассчитывали по формуле

$$Y_3 = 6,56 \cdot 10^{-8} (PN_0/d_0)(d_b l_b / M_0^2)^2, \quad (6.1)$$

где N_0 – количество проклеивающих комплексов, шт.; d_0 – средний диаметр проклеивающего комплекса, м; P – расход ГМК, % от абсолютно сухого волокна; d_b и l_b – диаметр и длина волокна соответственно, м; M_0 – масса одного метра квадратного бумаги (картона), г.

Значения N_0 рассчитывали по формуле

$$N_0 = 266,67(d_b d_0)(\rho_0 P / l_b), \quad (6.2)$$

где ρ_0 – плотность проклеивающих комплексов, кг/м³.

Нами установлено, что для коагулятов $\rho_0 = 1012$ кг/м³, а для пептизированных частиц $\rho_0 = 1003$ кг/м³.

Степень удержания волокна Y_4 , %, определяли по стандартной методике. Прочность образцов бумаги и картона определяли на разрывной машине фирмы «Lorrens & Wettre» (Швеция) по ISO 1924-2 и характеризовали разрывной длиной Y_5 , м. Условия проведения эксперимента и результаты его реализации представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Условия проведения эксперимента и результаты его реализации

| Номер опыта | Условия проведения эксперимента | | | Результаты реализации эксперимента | | | | |
|-------------|---------------------------------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 | Y_5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 88,4 | 3,0 | 0 | 94,0 | 4 600 |
| 2 | | 0,2 | 0,7 | 56,5 | 6,2 | 66,6 | 96,2 | 4 950 |
| 3 | | 0,4 | 1,4 | 43,3 | 11,5 | 68,5 | 97,3 | 5 300 |
| 4 | | 0,6 | 2,1 | 38,6 | 15,6 | 54,8 | 98,0 | 5 800 |
| 5 | 2 | 0 | 0,7 | 26,8 | 7,3 | 82,9 | 95,3 | 4 800 |
| 6 | | 0,2 | 1,4 | 18,2 | 14,8 | 90,3 | 96,5 | 5 300 |
| 7 | | 0,4 | 2,1 | 12,1 | 18,6 | 96,6 | 97,8 | 6 900 |
| 8 | | 0,6 | 0 | 84,8 | 5,5 | 0 | 99,4 | 4 700 |
| 9 | 4 | 0 | 1,4 | 36,6 | 8,9 | 75,8 | 96,0 | 4 900 |
| 10 | | 0,2 | 2,1 | 28,6 | 12,5 | 86,9 | 97,5 | 6 300 |
| 11 | | 0,4 | 0 | 72,4 | 16,7 | 0 | 98,7 | 5 800 |
| 12 | | 0,6 | 0,7 | 42,8 | 10,9 | 73,6 | 99,5 | 4 400 |
| 13 | 6 | 0 | 2,1 | 18,3 | 6,9 | 65,3 | 98,2 | 5 600 |
| 14 | | 0,2 | 0 | 82,5 | 8,5 | 0 | 98,8 | 6 500 |
| 15 | | 0,4 | 0,7 | 40,4 | 13,0 | 95,5 | 99,2 | 6 900 |
| 16 | | 0,6 | 1,4 | 26,9 | 18,5 | 78,3 | 99,6 | 7 050 |

Математическую обработку результатов исследований проводили в электронных таблицах Excel. Получены адекватные полиномиальные уравнения для следующих показателей качества:

– впитываемость при одностороннем смачивании Y_1 , г/м²:

$$Y_1 = 87,00 - 52,14X_1 - 173,96X_2 - 11,82X_3 + 62,60X_1X_2 - 18,93X_1X_3 - 197,92X_2X_3 + 12,71X_1^2 + 83,72X_3^2 - 0,90X_1^3 + 380,21X_2^3 - 13,00X_3^3; \quad (6.3)$$

– влагопрочность Y_2 , %:

$$Y_2 = 3,88 + 70,94X_1 + 70,94X_2 - 30,63X_3 - 19,17X_1X_2 + 5,71X_1X_3 + 69,35X_2X_3 - 1,56X_1^2 + 1,62X_3^2 - 0,02X_1^3 - 156,25X_2^3 - 3,16X_3^3; \quad (6.4)$$

– степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги Y_3 , %:

$$Y_3 = -4,00 + 37,06X_1 + 122,92X_2 + 153,63X_3 - 29,58X_1X_2 + 11,61X_1X_3 + 120,83X_2X_3 - 10,43X_1^2 - 174,58X_3^2 + 0,79X_1^3 - 354,17X_2^3 + 38,39X_3^3; \quad (6.5)$$

– степень удержания волокна Y_4 , %:

$$Y_4 = 91,08 - 0,10X_1 + 5,23X_2 + 2,69X_3 + 1,02X_1X_2 - 0,45X_1X_3 - 6,01X_2X_3 + 0,01X_1^2 - 0,37X_3^2 + 0,01X_1^3 + 5,21X_2^3 + 0,36X_3^3; \quad (6.6)$$

– разрывная длина Y_5 , м:

$$Y_5 = 4775,00 + 84,38X_1 + 135,42X_2 - 684,52X_3 + 812,50X_1X_2 - 178,57X_1X_3 - 267,86X_2X_3 - 109,38X_1^2 + 1441,33X_3^2 + 20,31X_1^3 - 5729,17X_2^3 - 279,40X_3^3. \quad (6.7)$$

Полученные адекватные уравнения (6.3)–(6.7) позволяют управлять процессами коагуляции ГМК, пептизации образовавшихся коагулятов и гетероадагуляции пептизированных частиц. Расчетные значения критерия Фишера оказались меньше табличных.

Поверхности отклика, представленные на рис. 6.18–6.27, демонстрируют изменения Y_1 – Y_5 при увеличении X_1 от 0 до 6% от абсолютно сухого волокна, X_2 от 0 до 0,6% от абсолютно сухого волокна и X_3 от 0,3 до 2,1% от абсолютно сухого волокна.

Установлено, что содержание в микрогетерогенной системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 оказывает существенное влияние на гидрофобность Y_1 и влагопрочность Y_2 образцов бумаги и картона. Особенно заметно это проявляется тогда, когда в системе присутствует катионный полиэлектролит ППЭС в количестве $0,3 \leq X_1 \leq 0,5$.

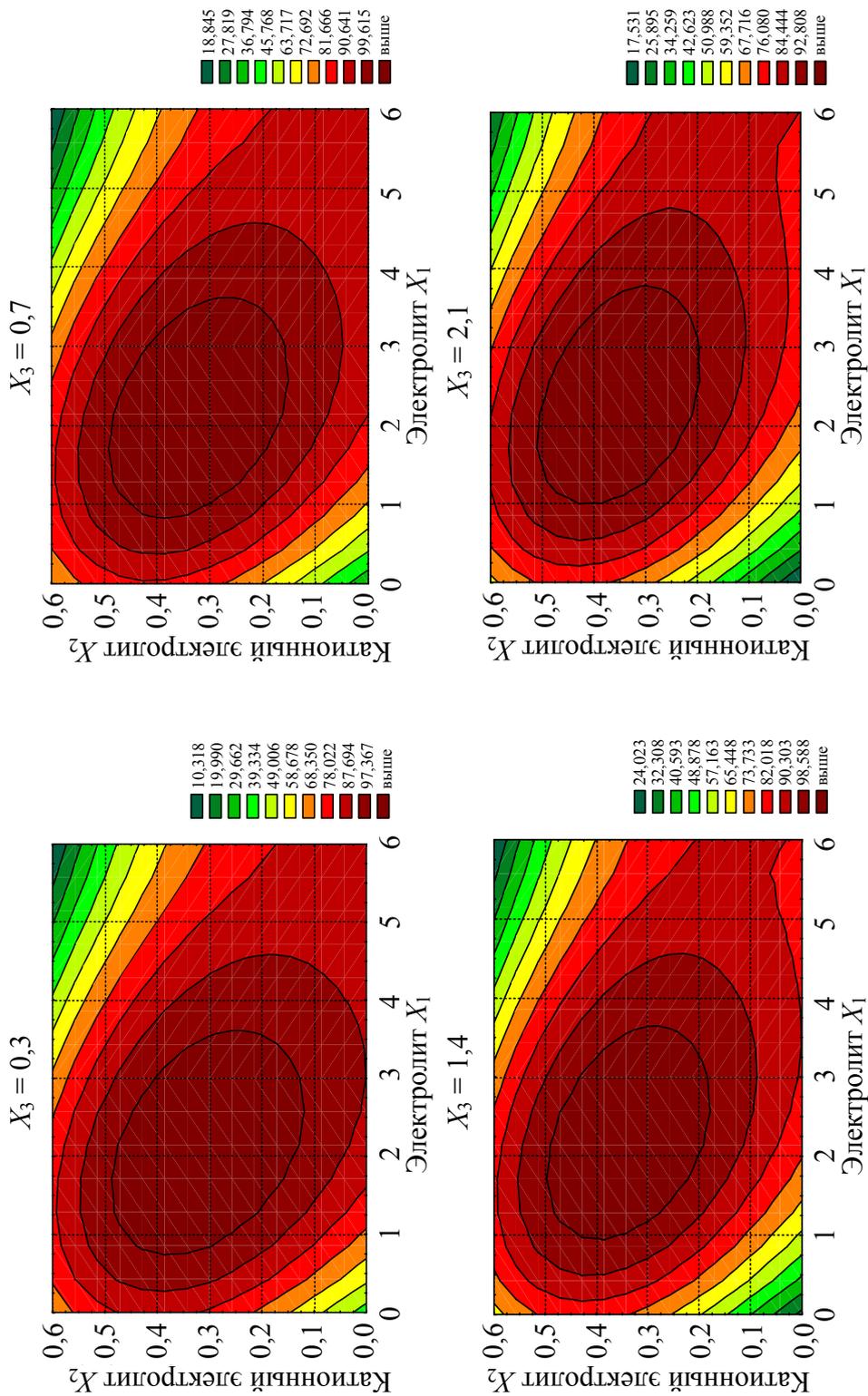


Рис. 6.18. Двумерные сечения поверхности отклика показателя «степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

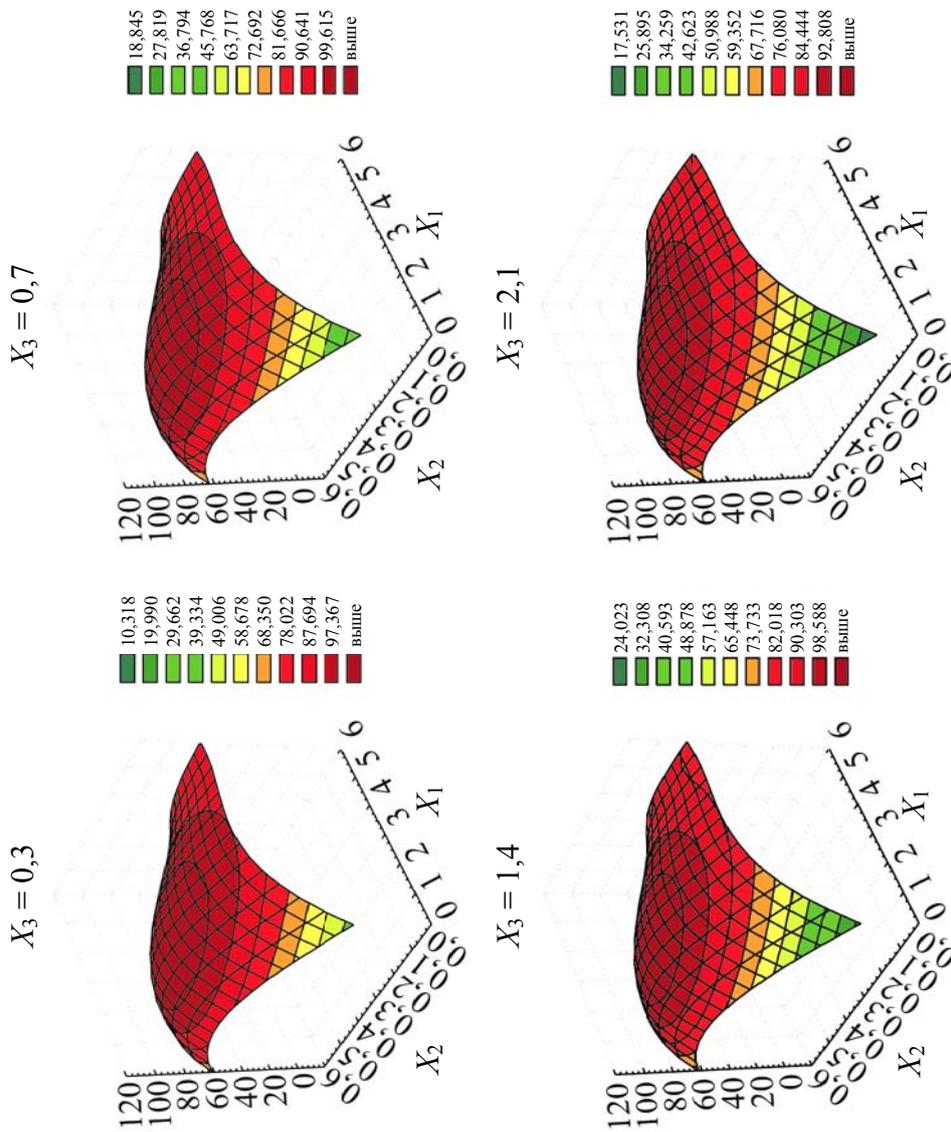


Рис. 6.19. Поверхности отклика показателя «степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

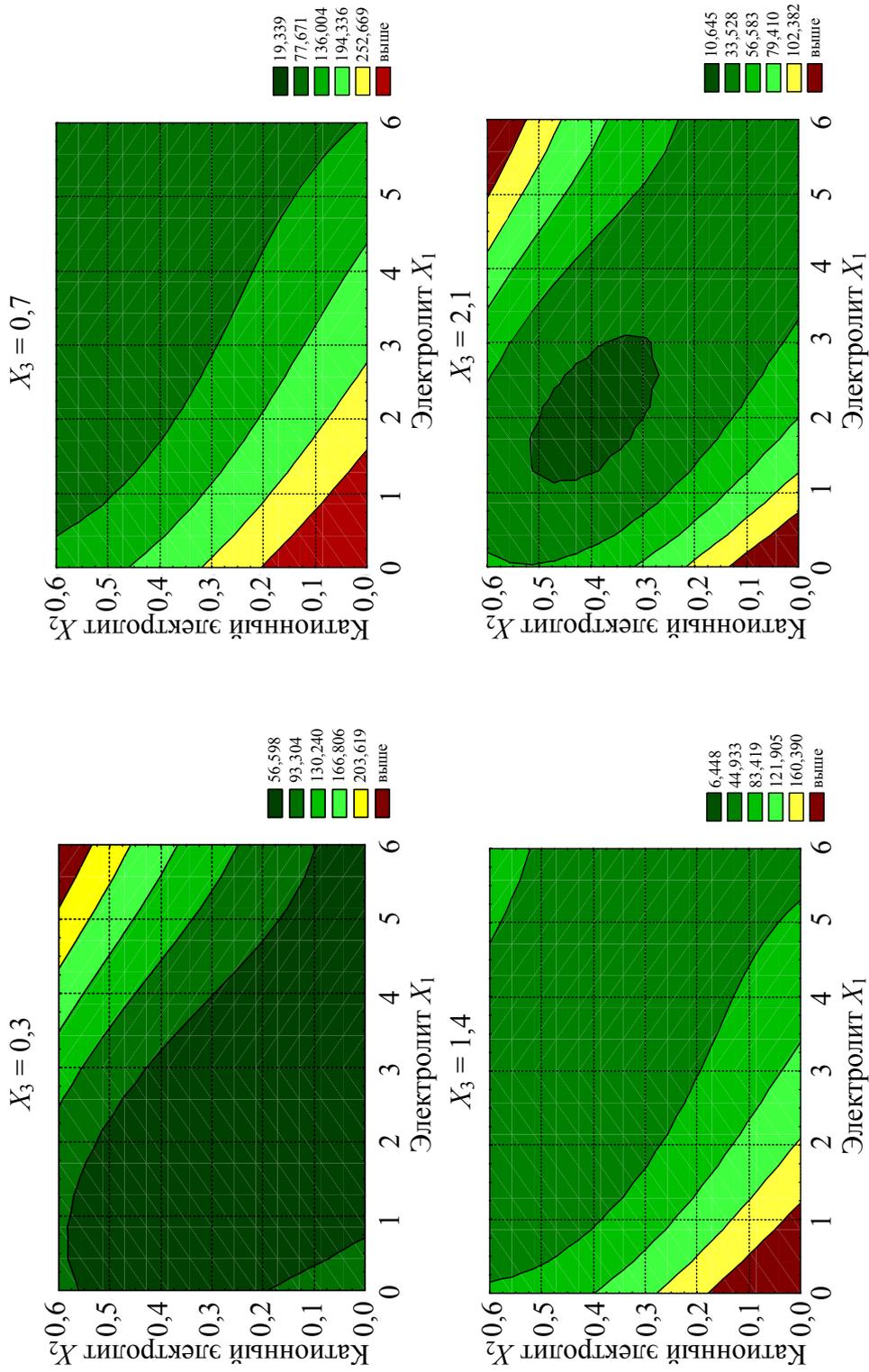


Рис. 6.20. Двумерные сечения поверхности отклика показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

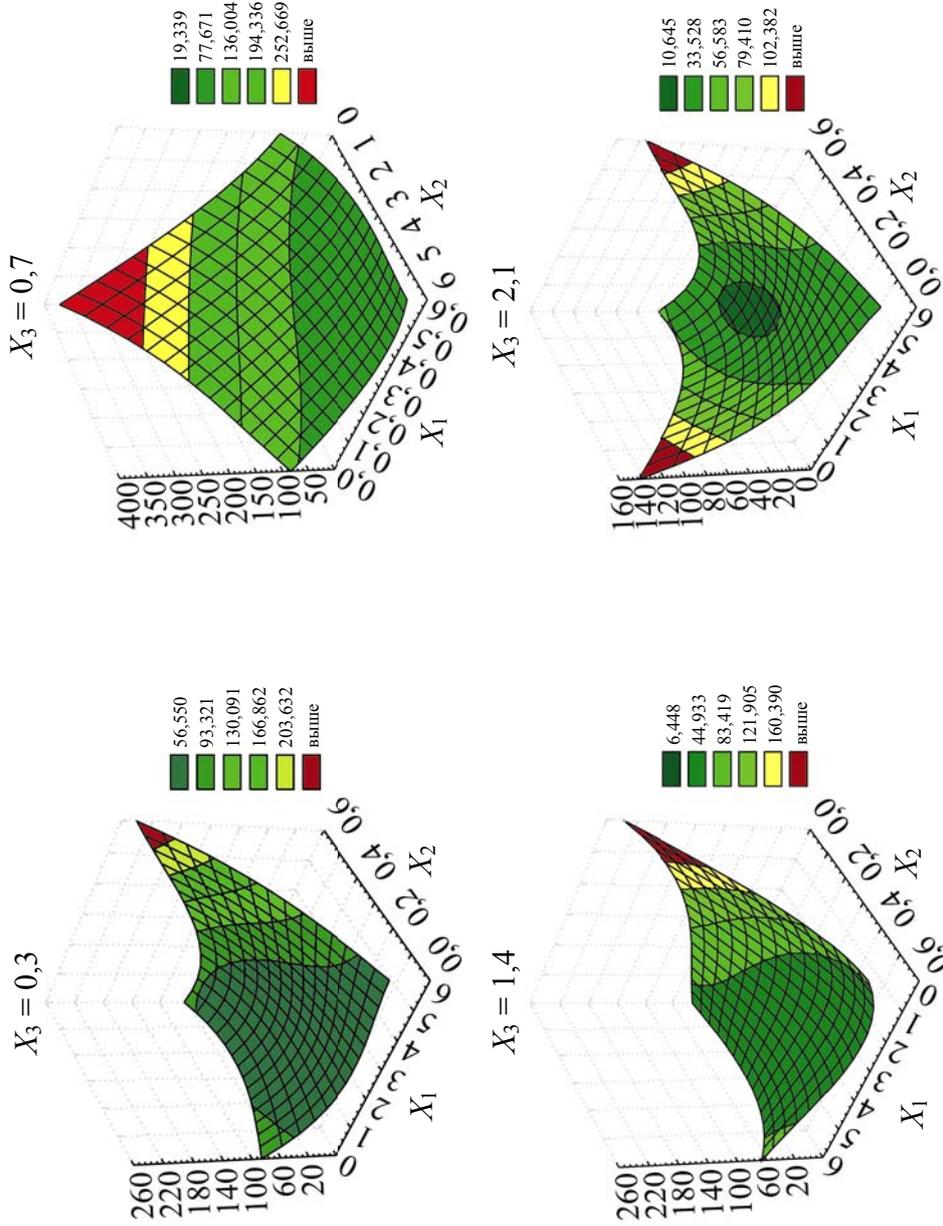


Рис. 6.21. Поверхности отклика показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

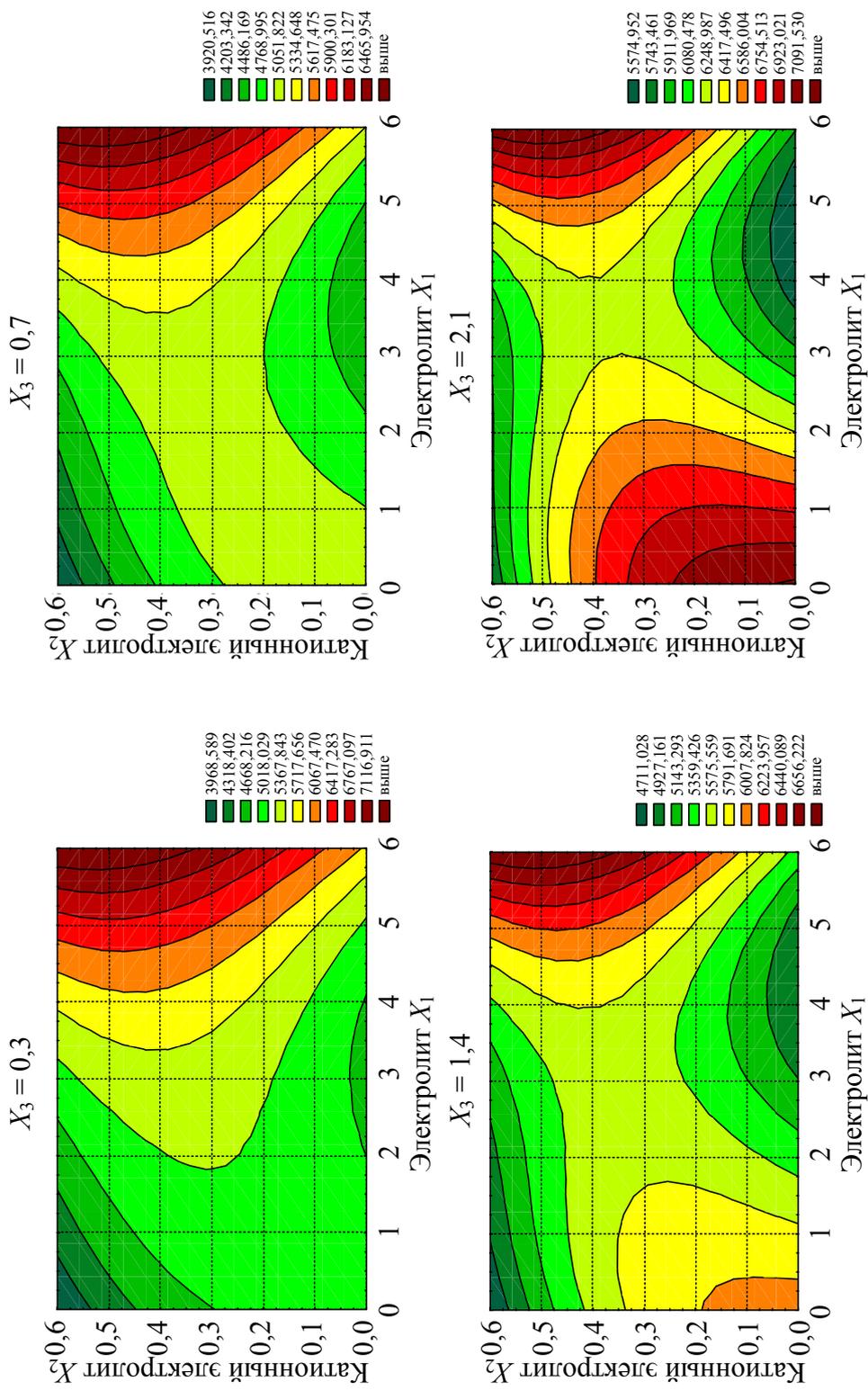


Рис. 6.22. Двумерные сечения поверхности отклика показателя «разрывная длина бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

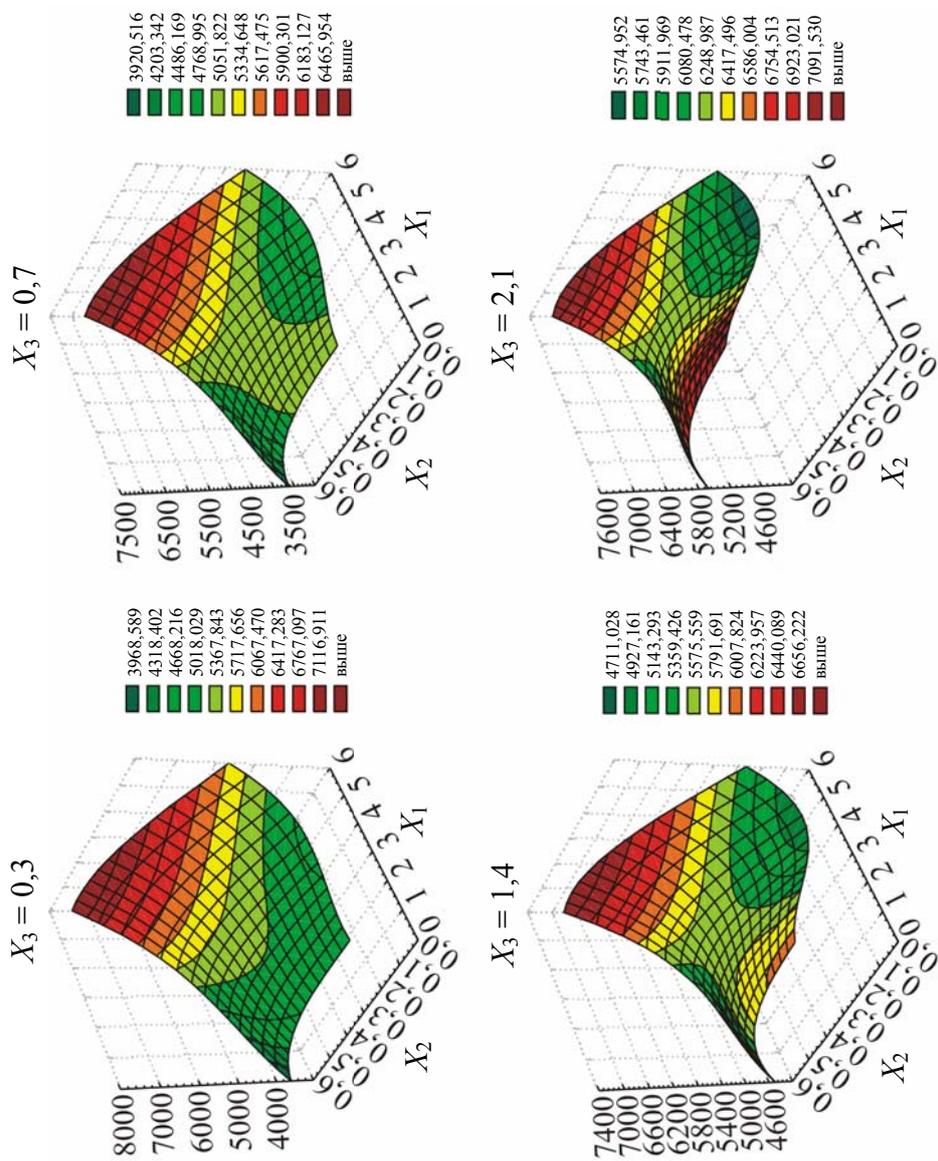


Рис. 6.23. Поверхности отклика показателя «разрывная длина бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

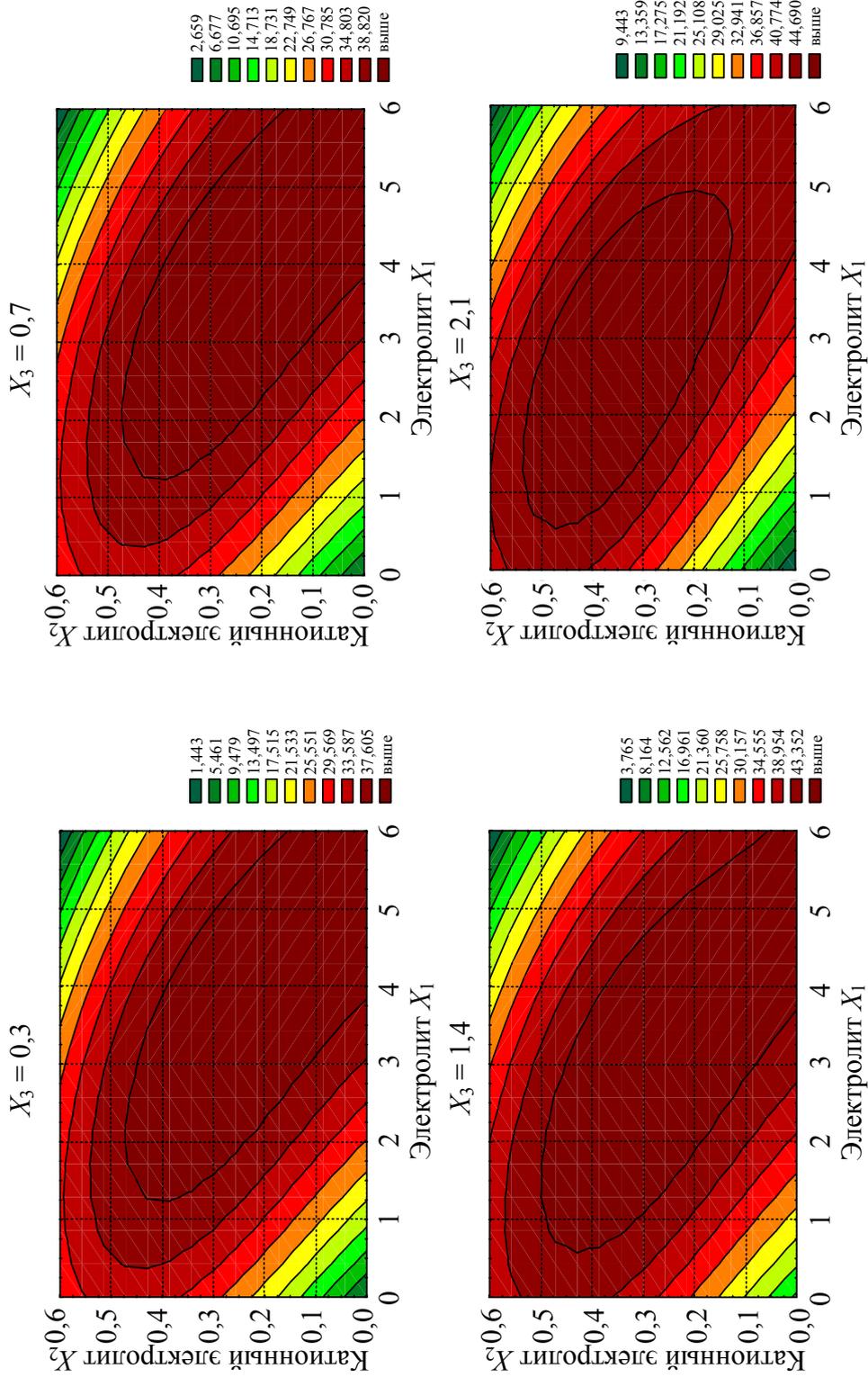


Рис. 6.24. Двумерные сечения поверхности отклика показателя «владопрочность бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

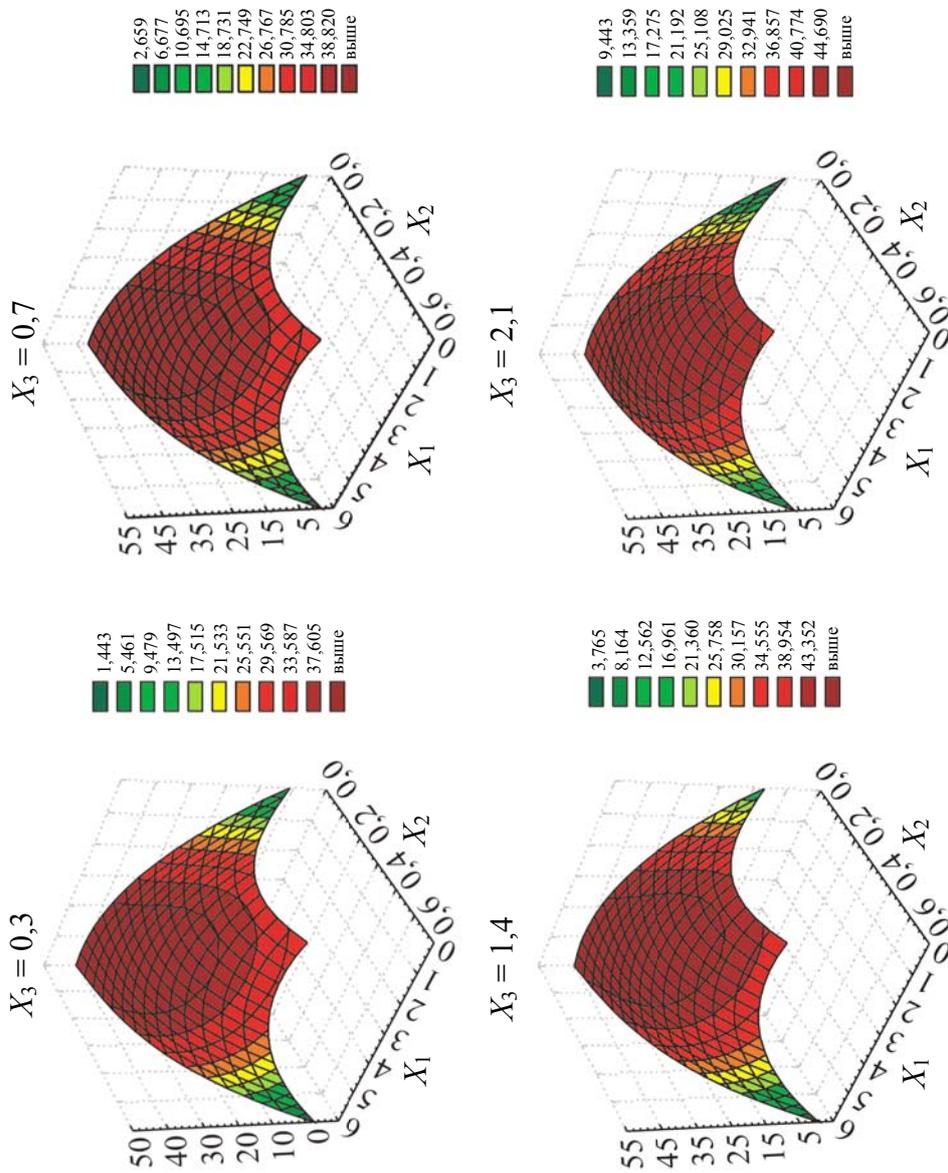


Рис. 6.25. Поверхности отклика показателя «влажность бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

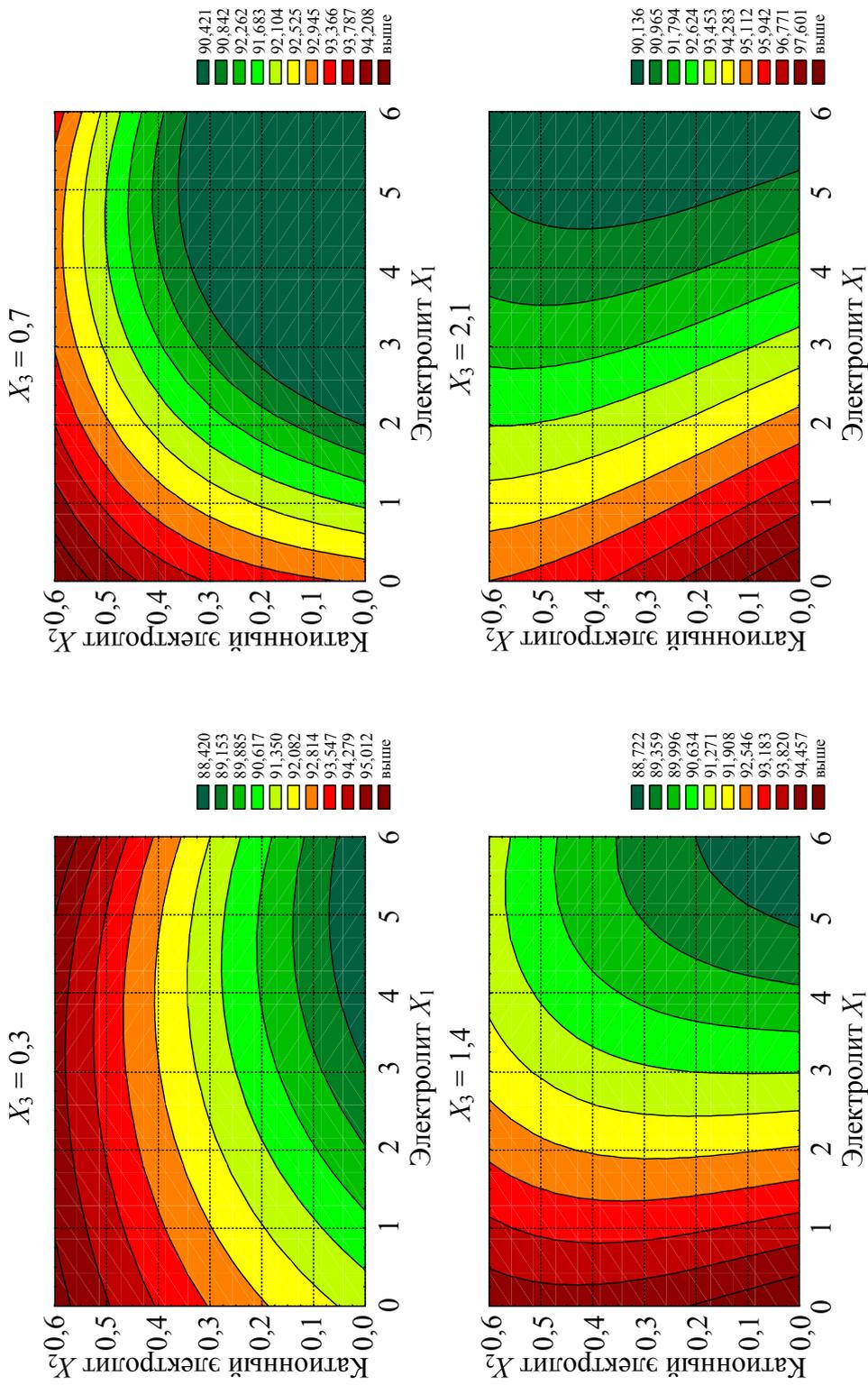


Рис. 6.26. Двумерные сечения поверхности отклика показателя «степень удержания волокна в структуре бумаги» при увеличении содержания в системе электролита X_1 и катионного полиэлектролита ППЭС X_2 и фиксированных значениях ГМК X_3

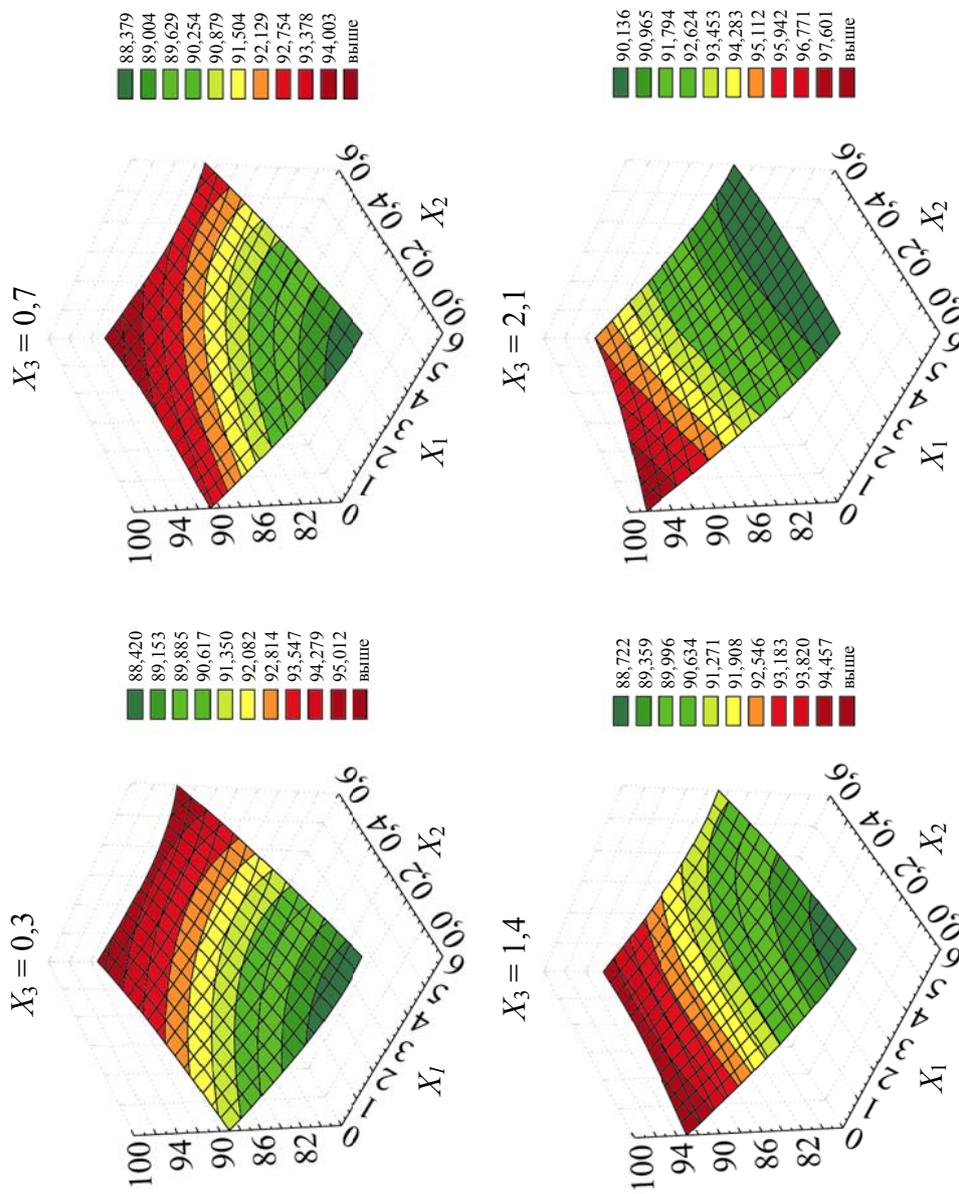


Рис. 6.27. Поверхности отклика показателя «степень удержания волокна в структуре бумаги» при увеличении содержания в системе электролита ИПЭС X_2 и катионного полиэлектролита ИПЭС X_1 и фиксированных значениях ГМК X_3

При указанных условиях процесс канифольной проклейки протекает в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, поэтому впитываемость при одностороннем смачивании Y_1 не превышает 10 г/м^2 . Получено, что образцы бумаги имеют высокую влагопрочность, что имеет важное практическое значение.

Степень удержания пептизированных частиц составляет $92,8\%$, в то время как для коагулятов этот показатель не превышает $76,1\%$. Получено, что флокулирующие свойства катионного полиэлектролита ППЭС повышают степень удержания волокна от $94,3$ до $97,6\%$.

Установлено, что разрывная длина образцов бумаги и картона, содержащих ГМК в количестве X_3 от $0,7$ до $2,1\%$ от абсолютно сухого волокна, превышает разрывную длину для неклееных образцов бумаги и картона, когда $X_3 = 0$. Это можно объяснить положительным влиянием полиэлектролита ППЭС на улучшение структурообразования проклеенной волокнистой суспензии и повышение прочности бумаги и картона [424, 425]. По этой причине уменьшается содержание в регистровой воде мельштроффа (мелкого волокна) от 1350 до 880 мг/л и сульфат-ионов от 380 до 120 мг/л [426].

Таким образом, катионный полиэлектролит ППЭС пептизирует коагуляты, а полиэлектролиты К-15, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА интенсифицируют коагуляционный процесс [424, 425]. Пептизированные частицы в отличие от коагулятов улучшают гидрофобность, прочность и влагопрочность бумаги и картона [2].

6.8. Последовательность введения химикатов в основной технологический поток

Разработанная технология позволяет управлять процессами коагуляции ГМК и пептизации коагулятов с последующей гетероадагуляцией пептизированных частиц при канифольной проклейке бумаги и картона в кислой и нейтральной средах [2, 23].

Зависимости, представленные на рис. 6.28 и 6.29, демонстрируют изменение содержания взвешенных веществ в регистровой воде C , мг/л, (рис. 6.28, 6.29, *а*) в зависимости от вида и расхода катионного полиэлектролита R , % от абсолютно сухого волокна, а также данные по изменению степени удержания волокна $СТУ_{\text{в}}$, %, (рис. 6.28, 6.29, *б*) и проклеивающих комплексов $СТУ_{\text{к}}$, %, (рис. 6.28, 6.29, *в*) в структуре бумажного листа в зависимости от пептизирующего и флокулирующего действия поликатионов (кривые 1–3) и поликатионов (кривая 4).

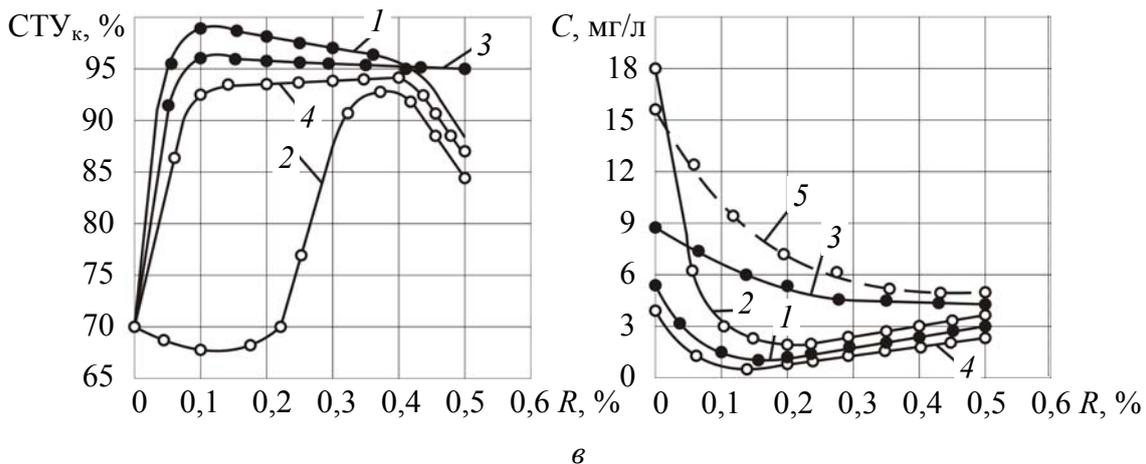
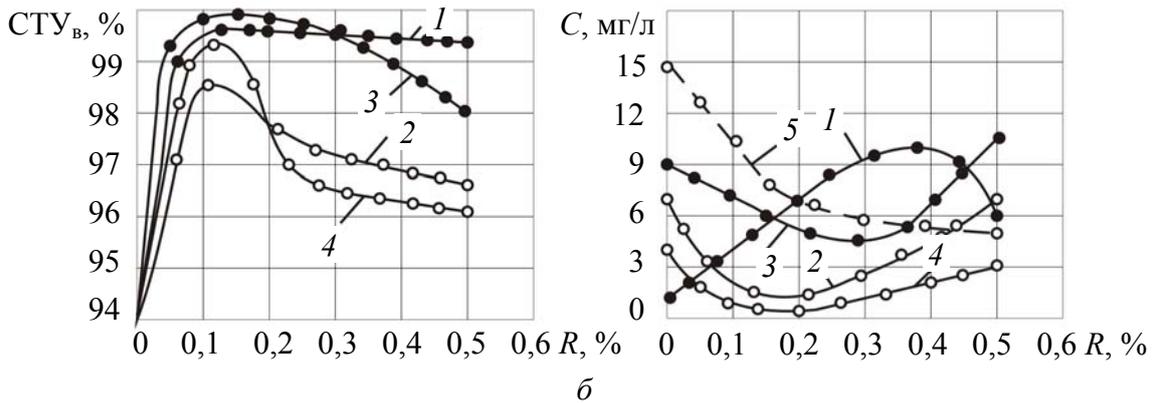
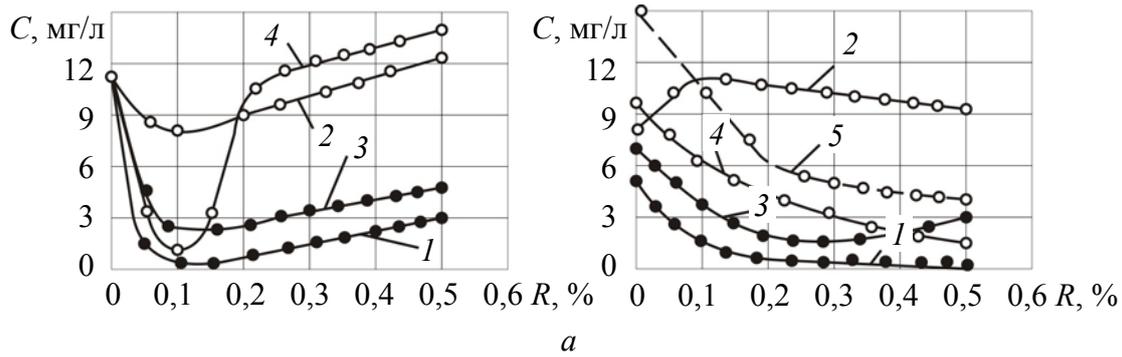


Рис. 6.28. Зависимости:
 а – $C = f(R)$, б – $СТУ_v = f(R)$,
 в – $СТУ_k = f(R)$ при использовании
 катионных электролитов;
 1 – ППЭС; 2 – ПДМДААХ;
 3 – СА МХ ДМАПА; 4 – К-15

Рис. 6.29. Зависимость $C = f(R)$
 при изменении последовательности
 введения химикатов в основной техно-
 логический поток: 1 – ППЭС;
 2 – ПДМДААХ; 3 – СА МХ ДМАПА;
 4 – К-15; 5 – без полиэлектролита

При этом проклеенная волокнистая суспензия содержала волокна целлюлозы беленой из лиственных пород древесины (степень помола 50°ШР) и коагуляты. Последние сформированы из коагулюмов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции высокосмоляной

гидродисперсии ТМВС-2Н (расход 1,4% от абсолютно сухого волокна) в присутствии $Al(H_2O)_6^{3+}$ (расход 1,5% от абсолютно сухого волокна).

Установлено, что катионный полиэлектролит способствует снижению содержания взвешенных веществ в регистрающей воде от 11,8 до 1,2–2,7 мг/л (рис. 6.28, *а*). Это обусловлено повышением степени удержания волокна в структуре бумаги на 4–5% (рис. 6.28, *б*) и проклеивающих комплексов от 71,2 до 92,5–99,5% (рис. 6.28, *в*). При этом полиэлектролиты ПДМДААХ (кривая 2), СА МХ ДМАПА (кривая 3) и К-15 (кривая 4) проявляют высокую активность в процессах флокуляции и электролитной коагуляции.

Полиэлектролит ПДМДААХ (расход 0,2% от абсолютно сухого волокна) интенсифицирует флокуляцию волокон. Степень удержания волокна $СТУ_v$ возрастает от 94,2 до 97,4–98,5%, а степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона практически не изменяется и находится в пределах 72,0–74,0%. При расходах ПДМДААХ, возрастающих до 0,4% от абсолютно сухого волокна, процесс коагуляции преобладает над процессом флокуляции, так как степень удержания проклеивающих комплексов возрастает до 86–92%, а степень удержания волокна, наоборот, снижается от 97,8 до 96,5%.

Зависимости, представленные на рис. 6.29, демонстрируют влияние полиэлектролитов в основной технологический поток на изменение содержания взвешенных веществ в регистрающей воде C , мг/л, и практическую возможность снижения расхода традиционного коагулянта (сульфата алюминия) P_c , % от абсолютно сухого вещества, на 30–50% и более.

Ниже представлены возможные способы введения полиэлектролитов ППЭС, ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и К-15 в основной технологический поток:

- в напорный ящик (рис. 6.29, *а*);
- в машинный бассейн (*б*);
- в бассейн размолотой массы (*в*).

Сопоставительный анализ зависимостей, представленных на рис. 6.28 и 6.29, свидетельствует о необходимости выбора оптимального способа введения коагулянта и полиэлектролита в основной технологический поток. Установлено, что ППЭС целесообразно дозировать в напорный ящик бумаго- и картоноделательной машины (в частности, в проклеенную бумажную массу), а ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА – в машинный бассейн (до осуществления процесса электролитной коагуляции ГМК, т. е. перед введением раствора сульфата алюминия).

Таким образом, оптимальная стратегия введения ГМК, коагулянта и катионного полиэлектролита в основной технологический поток

гарантирует протекание процесса канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции за счет обеспечения пептизации коагулятов [2] и высокую степень удержания в структуре бумажного и картонного полотна пептизированных частиц [23] и мелковолокнистой фракции в виде мельштоффа [424–426].

6.9. Режимы формования, прессования и сушки бумаги и картона

Для снижения потерь проклеивающих комплексов с регистровой водой необходимо обеспечить их прочную адгезию на поверхности растительных волокон до выхода проклеенной бумажной массы на сеточный стол бумаго- и картоноделательной машины. Это обеспечивается завершением гетероадагуляции мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц на поверхности отрицательно заряженных волокон в напорном ящике бумаго- и картоноделательной машины [2].

Проклеивающие комплексы, находящиеся на поверхности волокон, еще не являются гидрофобными преградами на пути к влаге. Для придания бумаге и картону гидрофобных свойств необходимо осуществить процессы спекания и плавления проклеивающих комплексов в сушильной части бумаго- и картоноделательной машины [369].

Основными факторами являются температура и продолжительность процесса спекания проклеивающих комплексов. При производстве клееных видов бумаги и картона сушильную часть бумаго- и картоноделательной машины по температурному режиму условно разделяют на три зоны. Особое внимание необходимо уделять второй зоне, где практически завершается процесс гидрофобизации за счет спекания проклеивающих комплексов.

Первая зона сушильных цилиндров предназначена для предварительного нагревания и сушки бумажного и картонного полотна до влажности 55–60% за счет постепенного повышения температуры от 40–45 до 80–90°C. Эта занимает почти 2/3 сушильной части бумаго- и картоноделательной машины.

Вторая зона сушильных цилиндров обеспечивает полное спекание проклеивающих комплексов. В этой зоне температура поверхности сушильных цилиндров должна постепенно достигать максимальных значений. При этом гидрофобная пленка, образовавшаяся на поверхности волокон, придает им водоотталкивающий эффект.

Третья зона сушильных цилиндров (зона подсушки) завершает сушильную часть бумаго- и картоноделательной машины. В этой

зоне температура должна быть снижена для предотвращения разложения проклеивающих комплексов и пересушки бумажного и картонного полотна, так как это ухудшает гидрофобность производимой продукции.

Оптимальный режим сушки гарантирует придание бумаге и картону требуемой степени гидрофобности, а размеры присутствующих проклеивающих комплексов оказывают заметное влияние на межволоконные силы связей, что отражается на прочности и специальных свойствах производимой продукции.

Ниже приведены результаты проведенных нами исследований, направленных на изучение влияния температурного режима сушки на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона, проклеенных в кислой и нейтральной средах.

В качестве объектов исследования выбраны образцы бумаги (70 г/м^2) и картона (340 г/м^2), проклеенные в кислой (рис. 6.30, *a*) и нейтральной (рис. 6.30, *б*) средах с использованием нейтральной гидродисперсии ТМ (*a*) и высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (*б*) соответственно. Для изготовления образцов бумаги и картона применяли беленую целлюлозу (ГОСТ 28172–89Е); 1%-ная волокнистая суспензия имела степень помола 40°ШР . Содержание ГМК X_1 , % от абсолютно сухого волокна, в микрогетерогенной системе «целлюлозные волокна – ГМК – электролит» изменяли в диапазоне от 0,5 до 2,0, а содержание электролита X_2 , % от абсолютно сухого волокна – в диапазоне от 0,5 до 3,5 при проклейке в кислой среде (рН 4,8–5,2) и в диапазоне от 0,5 до 2,0 при проклейке в нейтральной среде (рН 6,5–7,2).

В качестве электролита применяли 10%-ный раствор сульфата алюминия. В приготовленную волокнистую суспензию дозировали расчетные количества ГМК X_1 и электролита X_2 . Температуру сушки X_3 изменяли от 100 до 140°C . Гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании Y_1 , г/м^2 , и разрывной длиной Y_2 , м, соответственно. Полученные адекватные полиномиальные уравнения имеют следующий вид:

– при проклейке бумаги и картона в кислой среде:

$$Y_1 = 12853,5 + 9422,4X_1 + 6725,6X_2 - 469,1X_3 + 2191,2X_1X_2 - 153,5X_1X_3 - 109,7X_2X_3 + 1537,6X_1^2 + 786,2X_2^2 + 3,8X_3^2, \quad (6.8)$$

$$Y_2 = -50751 + 27640X_1 + 19148X_2 + 58X_3 + 1583X_1X_2 - 242X_1X_3 - 159X_2X_3, \quad (6.9)$$

– при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде:

$$Y_1 = 98,0 - 8,4 X_1 - 9,4 X_2 - 1,1 X_3 + 3,3 X_1^2 + 2,7 X_2^2 + 0,004 X_3^2, \quad (6.10)$$

$$Y_2 = -2274 - 20214X_1 - 11872X_2 + 778X_3 - 3641X_1X_2 + 251X_1X_3 + 163X_2X_3 - 2469X_1^2 + 1528X_2^2 - 5X_3^2. \quad (6.11)$$

По адекватным уравнениям (6.8–6.11) построены двумерные сечения поверхности отклика $Y_1 = f(X_1, X_2, X_3)$ (рис. 6.30) и $Y_2 = f(X_1, X_2, X_3)$ (рис. 6.31) для образцов бумаги, проклеенных в кислой (рис. 6.30, 6.31, *a*) и нейтральной (рис. 6.30, 6.31, *б*) средах.

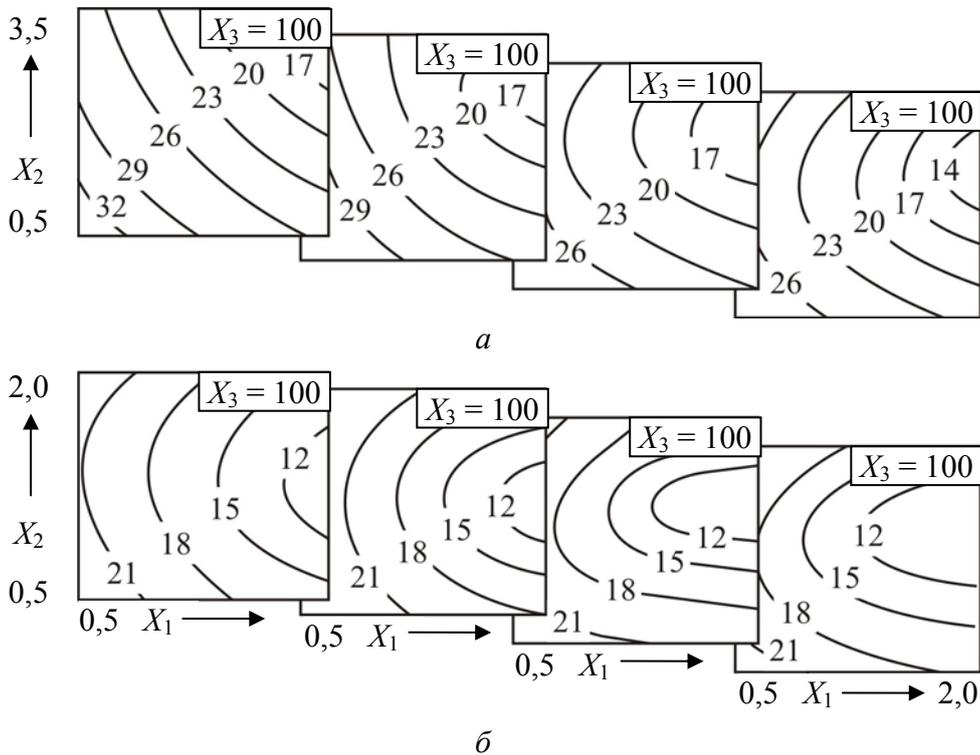


Рис. 6.30. Двумерные сечения поверхности отклика изменения в зависимости от технологических факторов X_1 – X_3 впитываемости при одностороннем смачивании Y_1 , г/см², образцов бумаги, проклеенных:
a – в кислой; *б* – в нейтральной средах

Установлено, что увеличение температуры сушки от 100 до 130°С улучшает гидрофобность образцов бумаги. Это связано с тем, что впитываемость при одностороннем смачивании уменьшается от 29–32 до 14–17 г/м² при проклейке в кислой и от 18–21 до 12–15 г/м² при проклейке в нейтральной средах. Увеличение температуры от 100 до 130°С снижает разрывную длину от 4000–4800 до

3600–4000 м при проклейке бумаги в кислой среде, а при проклейке в нейтральной среде разрывная длина, наоборот, возрастает от 4400–5000 до 4600–5200 м.

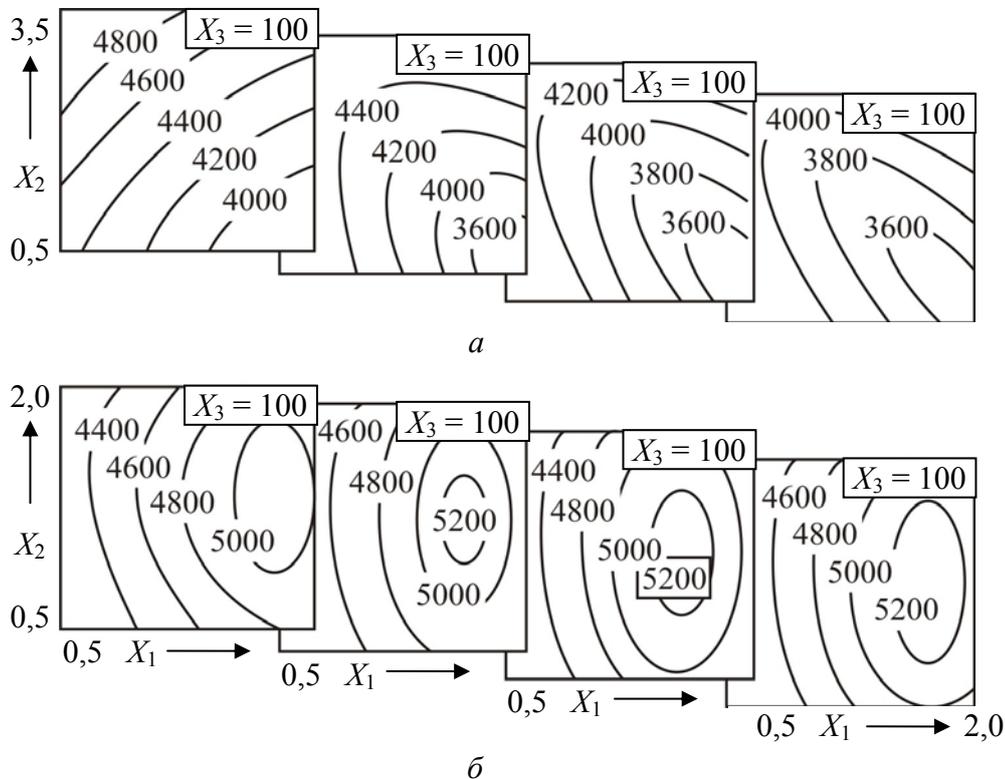


Рис. 6.31. Двумерные сечения поверхности отклика изменения в зависимости от технологических факторов X_1 – X_3 разрывной длины Y_2 образцов бумаги, проклеенных: *a* – в кислой; *б* – в нейтральной средах

Оптимальная температура сушки бумаги, проклеенной в кислой и нейтральной средах, составляет 115 и 125°C соответственно.

Таким образом, режим сушки бумаги и картона, проклеенных ГМК в кислой и нейтральной средах, влияет на температуру спекания коагулятов и пептизированных частиц [369]. Установлено, что спекание и плавление коагулятов происходит при температуре 125 и 135°C соответственно. Температура спекания и плавления пептизированных частиц составляет 115 и 120°C соответственно.

6.10. Качество производственной воды

Целлюлозно-бумажное производство потребляет большое количество воды (от 25 до 85 м³ на каждую тонну бумаги или картона).

Ее жесткость, кислотность и окисляемость влияют на качество клеевых видов бумаги и картона [2, 110, 326].

Для повышения эффекта проклейки при использовании нейтральной ГМК необходимо дополнительно смягчить производственную воду уменьшением ее жесткости до 9°Н и ниже. Достигается это добавлением сульфата алюминия, переводящего бикарбонаты в нерастворимые сульфаты.

Высокосмоляные ГМК менее чувствительны к солям жесткости производственной воды, чем нейтральные ГМК. Поэтому жесткость воды может быть увеличена до 12–15°Н. Превышение этого показателя более 15°Н вызывает нежелательную и преждевременную коагуляцию высокосмоляных ГМК.

Таким образом, *нейтральные* ГМК обладают повышенной чувствительностью к солям жесткости производственной воды, что приводит к их преждевременной коагуляции и снижает эффективность процесса проклейки бумаги и картона. *Высокосмоляные* ГМК, наоборот, сохраняют свои коллоидно-химические и проклеивающие свойства даже при высокой временной и постоянной жесткости производственной воды [110, 326].

Выводы по главе 6

Использование установленных закономерностей и математических моделей влияния вида и свойств волокнистого сырья, композиционного состава бумаги и картона по волокну, кислотности и температуры волокнистой суспензии, вида и расхода ГМК, наполнителя, электролита и катионного полиэлектролита, последовательности введения химикатов в основной технологический поток, режимов формования, прессования и сушки бумаги и картона на их гидрофобность, прочность и специальные свойства позволяет сэкономить 30–40% ГМК и уменьшить расход электролита в 1,5–4,0 раза [2, 21, 110, 184, 188, 236, 238, 239, 243, 318, 326, 352, 359, 361, 409–417].

7. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА В РЕЖИМЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

7.1. ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь

На ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь вырабатывается широкий ассортимент высококачественных видов бумаги из беленых видов целлюлозы. К основным видам бумажной продукции относятся различные виды обойной бумаги (например, марок В (80 г/м²), О (120 и 130 г/м²), К (120 г/м²) и др.), бумага для технических носителей информации (ТНИ) (60, 70 и 80 г/м²), бумага для ксероксов (60, 70 и 80 г/м²) и конвертов (90 г/м²), бумага офисная марки О (60, 70, 80 и 90 г/м²) и телеграфная (60 г/м²), бумага-основа для диазобумаги (80 г/м²) и др. К качеству вырабатываемого ассортимента клееных видов бумаги предъявляются высокие требования (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Ассортимент и качество клееных видов бумаги

| Вид бумажной продукции | Степень проклейки, мм | Впитываемость, г/м ² | Разрывная длина, м | Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н | Белизна, % | Зольность, % |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------|--|------------|--------------|
| Бумага обойная: – марок В и О | 1,8 | 12–22 | 3 000 | 8 | 84 | 7 |
| – марки К | 1,8 | 12–22 | 3 900 | 8 | 84 | 7 |
| Бумага офисная | 1,2 | 16–25 | 3 400 | – | 85 | 8 |
| Бумага для ксероксов | 2,0 | 12–15 | 4 100 | – | 85 | 7 |
| Бумага для конвертов | 1,8 | 13–20 | 4 300 | – | 85 | 7 |
| Бумага для ТНИ | 1,4 | 13–15 | 3 700 | – | 80 | 5 |
| Бумага телеграфная | 1,6 | 13–20 | 3 800 | – | 83 | 8 |
| Бумага-основа для диазобумаги | 1,8 | 12–18 | 4 000 | – | 84 | 7 |

В качестве волокнистого сырья используют целлюлозу беленую сульфитную хвойную (ГОСТ 3914-89), сульфатную хвойную

(ГОСТ 9571-89) и сульфатную из лиственных пород древесины (ГОСТ 28172-89). Изменение композиционного состава бумаги по волокну и управление процессом канифольной проклейки позволяют вырабатывать широкий ассортимент бумажной продукции.

Для производства бумаги обойной марки О используют не менее 40% сульфитной хвойной и 35% сульфатной хвойной целлюлозы и до 30% сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины. При производстве бумаги для конвертов бумажная масса состоит из 30–35% сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины, 30–35% сульфитной и 25–35% сульфатной хвойной целлюлозы. Степень помола волокнистой суспензии составляет 27–33°ШР.

Традиционная технология проклейки бумаги в кислой среде предусматривает использование нейтральной ГМК, полученной разведением водой укрепленного клея марки ТМ производства ОАО «Лесохимик». Расход этого проклеивающего материала зависит от требований, предъявляемых к гидрофобности бумаги, и в зависимости от ассортимента вырабатываемых видов бумаги находится в пределах 12,5–16,2 кг/т. Процесс электролитной коагуляции осуществляется техническим сульфатом алюминия (ГОСТ 12966-85). Проклейка волокнистой суспензии осуществляется при pH 4,6–5,4. Для этого в бумажную массу вводят сначала нейтральную ГМК (в бассейн размолотой массы или композиционный бассейн), а затем дозируют раствор электролита (во всасывающий патрубков смесительного насоса). Соотношение ГМК : электролит изменяется от 1 : 2,0 до 1 : 2,8. В качестве наполнителя применяют каолин (ГОСТ 19285-73). Приготовленную 10%-ную суспензию каолина дозируют в композиционный бассейн. Расход наполнителя изменяется от 65 до 135 кг/т в зависимости от требуемой зольности бумаги. Для придания бумаге необходимой белизны в волокнистую суспензию дополнительно дозируют 3–5 кг/т оптического отбеливателя марки ОБ.

Следует отметить, что при производстве обойной бумаги различных марок для придания ей необходимых влагопрочных свойств (разрушающее усилие в сухом состоянии должно находиться в пределах 8–9 Н) в машинный бассейн дополнительно дозируют полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу (товарный продукт «Водамин-115») в количестве 2,3–3,5 кг/т. Повышенная закисленность оборотных вод ухудшает гидрофобность бумаги. Поэтому на предприятии предусмотрено введение едкого натра в сборник регистровых вод. По этой причине нейтральная ГМК вводится в закисленную волокнистую суспензию с pH 5,4–5,8. Последующее введение в систему электролита

приводит к снижению рН до 4,6–5,4. Степень удержания проклеивающих комплексов (коагулятов) в структуре бумаги находится в пределах 62–68%. Степень удержания наполнителя не превышает 73%.

Разработанная технология проклейки бумаги в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц при проклейке в кислой среде предусматривает замену традиционной нейтральной гидродисперсии ТМ на более эффективную гидродисперсию ТМВС-2, а при проклейке в нейтральной среде – замену высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309 на гидродисперсию ТМВС-2Н. При этом процесс проклейки бумаги смещается из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет обеспечения пептизации коагулятов.

Промышленные испытания показали, что производство клееных видов бумаги с использованием укрепленного клея ТМВС-2 позволило повысить оперативность управления качеством готовой продукции за счет перемещения места дозирования нейтральной ГМК из рабочего бассейна в машинный. Раствор электролита дозировали во всасывающий патрубок смесительного насоса. Благодаря снижению расхода электролита значение рН массы в напорном ящике было увеличено от 4,6–5,4 до 5,5–5,8. При проведении промышленных испытаний использовали оборотную воду с естественной закисленностью.

В табл. 7.2 представлены производственные данные, демонстрирующие влияние расходов нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 и электролита на качество обойной бумаги марки О. Достигнутые высокие и стабильные гидрофобные и прочностные показатели качества при минимальных расходах проклеивающего материала (9,5 кг/т) и электролита (16,9 кг/т) свидетельствовали о выходе химико-технологической системы на стационарный режим. При этом степень проклейки по штриховому методу и белизна находились в пределах 1,8–2,0 мм и 83–85% соответственно. При проведении промышленных испытаний достигнуто улучшение гидрофобности этого вида бумажной продукции, так как впитываемость при одностороннем смачивании снижена от 15–22 до 12–14 г/м². Разрывная длина в машинном направлении увеличилась от 3000 до 3400–3600 м. Это можно объяснить максимальным сохранением межволоконных сил связей и, следовательно, первоначальной прочности бумажного полотна благодаря снижению толщины гидрофобной пленки, образующейся на поверхности волокон. Этому способствовало равномерное распределение и прочная адгезия однородных и мелкодисперсных пептизированных частиц на поверхности волокон.

Таблица 7.2

**Влияние расходов нейтральной гидродисперсии ТМВС-2
и электролита на качество обойной бумаги марки О,
проклеенной в кислой среде по разработанной технологии**

| Расходы, кг/т | | Впитываемость, г/м ² | Разрывная длина, м | Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н | Зольность, % |
|---------------|-------------|---------------------------------|--------------------|--|----------------|
| ТМВС-2 | Электролит | | | | |
| 15,0 | 26,8 | 12–13 | 3 400 | 9–10 | 9,2–9,4 |
| 13,8 | 24,5 | 12–13 | 3 400 | 8–9 | 9,0–9,2 |
| 12,5 | 21,2 | 12–14 | 3 500 | 8–9 | 8,0–8,4 |
| 11,0 | 18,7 | 13–14 | 3 500 | 8–9 | 7,5–8,2 |
| 10,4 | 17,0 | 13–14 | 3 600 | 8–9 | 7,4–8,2 |
| 9,5 | 16,9 | 13–14 | 3 600 | 8–9 | 7,0–8,0 |
| 9,5 | 16,9 | 13–14 | 3 600 | 8–9 | 7,0–8,0 |

Примечание. Последняя строка представляет собой оптимальный режим проклейки обойной бумаги марки О.

Результаты промышленного использования разработанной технологии на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь показали, что бумага обладает требуемой влагопрочностью без дополнительного использования смолы «Водамин-115». Кроме того, зольность бумаги повышается от 7 до 8–9%. Увеличение степени удержания пептизированных частиц и наполнителя в структуре бумаги на 12–16 и 14–18% соответственно позволяет снизить загрязненность оборотных и сточных вод предприятия.

Установлено, что замена традиционно используемой нейтральной гидродисперсии ТМ на новую гидродисперсию ТМВС-2 при проклейке обойной бумаги марки О позволяет уменьшить удельные расходные нормы проклеиваемого материала от 15,0 до 9,5 кг/т (на 37%) и электролита от 32,5 до 16,9 кг/т (на 48%). При этом соотношение ГМК : электролит уменьшается от 1 : 2,6 до 1 : 1,8.

Аналогичная тенденция по улучшению физико-механических показателей качества готовой продукции характерна при производстве бумаги обойной, офисной, для ксероксов, для конвертов и для ТНИ, телеграфной и бумаги-основы для диазобумаги (табл. 7.3).

Из табл. 7.3 видно, что использование нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 для проклейки бумаги в кислой среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц позволяет уменьшить расходы проклеиваемого вещества от 10 до 40% и электролита в 1,3–1,5 раза.

Таблица 7.3

**Расходы нейтральных гидродисперсий ТМ и ТМВС-2
и электролита при проклейке массовых видов бумаги
в кислой среде по традиционной и разработанной технологии**

| Вид бумажной продукции | Расходы ГМК и электролита, кг/т | | | | Экономия химикатов по разработанной технологии, кг/т | |
|----------------------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|------------|---|------------|
| | Традиционная технология | | Разработанная технология | | ГМК | Электролит |
| | ТМ | Электролит | ТМВС-2 | Электролит | | |
| Бумага обойная: | | | | | | |
| – марок В и О | 16,0 | 32,5 | 9,5 | 16,9 | 6,5 | 15,6 |
| – марки К | 13,7 | 36,0 | 9,0 | 16,3 | 4,7 | 19,7 |
| Бумага офисная | 14,7 | 36,0 | 11,3 | 21,0 | 3,4 | 15,0 |
| Бумага для ксероксов | 15,4 | 40,0 | 11,2 | 29,8 | 4,2 | 10,2 |
| Бумага для конвертов | 12,5 | 29,0 | 9,5 | 17,8 | 3,0 | 11,2 |
| Бумага для ТНИ | 15,4 | 39,0 | 9,0 | 30,0 | 6,4 | 9,0 |
| Бумага телеграфная | 14,0 | 36,0 | 12,7 | 22,5 | 1,3 | 13,5 |
| Бумага-основа для диазобумаги | 16,2 | 45,0 | 14,0 | 27,6 | 2,2 | 17,4 |

В табл. 7.4 представлены результаты промышленных испытаний по изучению влияния расходов высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н и электролита на качество офисной бумаги марки О, бумаги для конвертов, бумаги для ТНИ и обойной бумаги марки К. Выделенные числовые значения следует считать оптимальными, так как показатели качества указанных видов бумаги соответствовали регламентируемым значениям, а расходы проклеивающего материала (ГМК) и электролита были значительно снижены по сравнению с существующей технологией проклейки в кислой среде.

Таблица 7.4

**Проклейка массовых видов бумаги в нейтральной среде
по разработанной технологии с использованием
высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н**

| Расходы, кг/т | | Соотношение ГМК : элект- ролит | Степень проклей- ки, мм | Впитыва- емость, г/м ² | Разрыв- ная дли- на, м | Белиз- на, % |
|-------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|-----------------|
| ТМВС-2Н | Электро- лит | | | | | |
| <i>Офисная бумага марки О</i> | | | | | | |
| 8,2 | 9,4 | 1 : 1,15 | 1,8 | 13,5 | 4 000 | 86,5 |
| 7,2 | 8,3 | 1 : 1,15 | 1,8 | 13,0 | 4 400 | 85,0 |
| 6,2 | 8,3 | 1 : 1,30 | 1,8 | 12,0 | 4 300 | 84,5 |
| 6,2 | 7,4 | 1 : 1,19 | 1,8 | 13,5 | 4 300 | 85,0 |
| <i>Бумага для конвертов</i> | | | | | | |
| 11,0 | 12,5 | 1 : 1,14 | 1,8 | 17,0 | 4 400 | 86,0 |
| 8,5 | 9,5 | 1 : 1,11 | 1,8 | 15,0 | 4 400 | 87,0 |

| Расходы, кг/т | | Соотношение ГМК : элект- ролита | Степень проклей- ки, мм | Впиты- ваемость, г/м ² | Разрыв- ная дли- на, м | Белиз- на, % |
|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|-----------------|
| ТМВС-2Н | Электро- лит | | | | | |
| 8,5 | 8,5 | 1 : 1,00 | 1,8 | 13,5 | 4500 | 87,5 |
| 7,4 | 7,3 | 1 : 0,99 | 1,8 | 15,0 | 4 500 | 87,0 |
| 6,5 | 7,8 | 1 : 1,20 | 1,8 | 15,0 | 4 500 | 86,5 |
| 5,3 | 7,2 | 1 : 1,36 | 2,0 | 15,0 | 4 500 | 87,5 |
| 5,3 | 6,4 | 1 : 1,21 | 2,0 | 15,0 | 4 400 | 87,0 |
| 5,3 | 6,1 | 1 : 1,15 | 2,0 | 14,0 | 4 400 | 86,5 |
| <i>Бумага для ТНИ</i> | | | | | | |
| 6,2 | 9,8 | 1 : 1,58 | 1,6 | 13,0 | 4 000 | 82,0 |
| 5,4 | 8,0 | 1 : 1,48 | 1,8 | 14,0 | 4 200 | 83,0 |
| 4,5 | 7,7 | 1 : 1,71 | 1,8 | 13,0 | 4 200 | 83,0 |
| 4,5 | 7,3 | 1 : 1,62 | 1,8 | 13,0 | 4 200 | 84,0 |
| <i>Обойная бумага марки К</i> | | | | | | |
| 11,0 | 13,8 | 1 : 1,25 | 2,0 | 14,9 | 4 300 | 91,0 |
| 10,0 | 12,5 | 1 : 1,25 | 2,0 | 14,7 | 4 400 | 92,0 |
| 8,4 | 8,6 | 1 : 1,02 | 2,0 | 14,7 | 4 400 | 88,5 |
| 7,3 | 7,7 | 1 : 1,05 | 2,0 | 14,5 | 4 300 | 91,0 |
| 7,3 | 6,2 | 1 : 0,84 | 2,0 | 14,0 | 4 300 | 91,5 |

Примечание. Нижние строки представляют собой оптимальные режимы проклейки массовых видов бумаги в нейтральной среде.

В табл. 7.5 приведены результаты промышленных испытаний разработанной технологии проклейки обойной бумаги марки О в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц с использованием высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н. Выделенные значения следует считать оптимальными, так как достигнуты высокие и стабильные гидрофобные и прочностные показатели качества готовой продукции при невысоких расходах проклеивающего материала (ГМК) и электролита.

Из табл. 7.5 следует, что при производстве обойной бумаги марки О (120 г/м²) исчезает необходимость дополнительного введения в систему смолы «Водамин-115» (способ 3). При проведении промышленных испытаний по способу 3 высокосмоляную ГМК дозировали в машинный бассейн, а раствор электролита – во всасывающий патрубок смесительного насоса. Этот способ проклейки способствует улучшению гидрофобности и прочности бумаги, а также повышению ее белизны от 84 до 90%. Аналогичный способ проклейки показал высокую эффективность при производстве обойной бумаги марок В и К. Перевод процесса проклейки бумаги из традиционной кислой среды (режим гомокоагуляции) в нейтральную среду (режим гетероадагуляции) позволяет снизить расход электролита в 2,5–6,0 раз.

**Проклейка обойной бумаги марки О в нейтральной среде
при различных способах использования высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н,
раствора электролита и влагопрочной смолы «Водамин-115»**

| Расходы, кг/т | | Соотношение ГМК : электролит | Впитываемость, г/м ² | Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н | Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н | Белизна, % | Сопротивление раздиранию, мН |
|--|-----------------|---------------------------------|------------------------------------|--|---|---------------|---------------------------------|
| ТМВС-2Н | Электро- лит | | | | | | |
| Способ 1: ТМВС-2Н – в композиционный бассейн, «Водамин-115» – в машинный бассейн, электролит – в смеситель- ный насос | | | | | | | |
| 9,2 | 14,7 | 1 : 1,60 | 19 | 54 | 5,5 | 83 | 620 |
| 9,2 | 11,8 | 1 : 1,20 | 16 | 68 | 7,0 | 84 | 900 |
| 10,5 | 13,0 | 1 : 1,23 | 16 | 72 | 8,0 | 84 | 1 040 |
| 10,5 | 10,5 | 1 : 1,00 | 15 | 72 | 7,5 | 90 | 1 040 |
| 10,5 | 7,3 | 1 : 0,70 | 14 | 74 | 7,0 | 90 | 1 000 |
| Способ 2: ТМВС-2Н – в бассейн размолотой массы, электролит – в композиционный бассейн, «Водамин-115» – в машин- ный бассейн | | | | | | | |
| 10,5 | 7,3 | 1 : 0,70 | 18 | 70 | 5,0 | 86 | 900 |
| 10,5 | 8,0 | 1 : 0,76 | 18 | 68 | 5,0 | 86 | 860 |
| 12,5 | 12,5 | 1 : 1,00 | 16 | 68 | 6,5 | 89 | 850 |
| 12,5 | 13,0 | 1 : 1,04 | 15 | 68 | 7,5 | 90 | 840 |
| Способ 3 (без использования «Водамина-115»): ТМВС-2Н – в машинный бассейн, электролит – в смесительный насос | | | | | | | |
| 13,5 | 14,3 | 1 : 1,04 | 16 | 76 | 8,0 | 89 | 1 010 |
| 11,0 | 13,0 | 1 : 1,30 | 13 | 75 | 9,5 | 90 | 1 040 |
| 12,5 | 12,5 | 1 : 1,00 | 14 | 70 | 8,5 | 90 | 900 |
| 10,0 | 12,5 | 1 : 1,25 | 15 | 74 | 8,0 | 89 | 1 000 |
| 8,2 | 10,2 | 1 : 1,30 | 14 | 70 | 9,5 | 86 | 980 |
| 8,2 | 9,5 | 1 : 1,16 | 16 | 68 | 8,5 | 88 | 1 020 |

Использование высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, обладающей улучшенными проклеивающими свойствами, взамен традиционно нейтральной гидродисперсии ТМ снижает удельные расходные нормы ГМК в 1,5–2,4 раза (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Экономия ГМК и электролита при переводе процесса проклейки бумаги из кислой среды (существующая технология) в нейтральную среду (разработанная технология)

| Вид бумажной продукции | Снижение удельных норм расходов, кг/т | | Экономия химикатов на 1 т бумаги, кг/т | |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|------------|
| | ГМК | Электролит | ГМК | Электролит |
| Бумага обойная: | | | | |
| – марок В и О | От 16,0 до 11,0 | От 32,5 до 13,0 | 5,0 | 19,5 |
| – марки К | От 13,7 до 7,3 | От 36,0 до 6,2 | 6,4 | 29,8 |
| Бумага офисная | От 14,7 до 6,2 | От 36,0 до 7,4 | 8,5 | 28,6 |
| Бумага для ксероксов | От 15,4 до 8,4 | От 40,0 до 11,2 | 7,0 | 28,8 |
| Бумага для конвертов | От 12,5 до 5,3 | От 29,0 до 6,1 | 7,2 | 22,9 |
| Бумага для ТНИ | От 15,4 до 4,5 | От 39,0 до 7,3 | 10,9 | 31,9 |
| Бумага телеграфная | От 14,0 до 7,1 | От 36,0 до 9,6 | 6,9 | 26,4 |

Получено, что в зависимости от ассортимента бумажной продукции замена нейтральной гидродисперсии ТМ (проклейка в кислой среде в режиме гомокоагуляции) на высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н (проклейка в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции) позволяет сэкономить при производстве каждой тонны бумаги от 5,0 до 10,9 кг ГМК (по абсолютно сухому веществу) и от 19,5 до 31,9 кг электролита.

При проведении промышленных испытаний разработанной технологии на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь выпущено 304 т высококачественных видов бумаги, в том числе 160 т обойной бумаги марок В, О и К, 25 т офисной бумаги марки О, 32 т бумаги для ксероксов, 6 т бумаги для конвертов, 65 т бумаги для ТНИ и 16 т телеграфной бумаги. Гидрофобность, прочность и специальные свойства клееных видов бумаги соответствуют регламентируемым значениям ТУ РБ 14498831.001-96 для обойной бумаги, ТУ РБ 14498831.016-98 для офисной бумаги марки О.

Сопоставительный анализ результатов промышленных испытаний высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н и Sacocell-309 свидетельствует о том, что разработанная технология проклейки бумаги в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц является не только ресурсосберегающей, но и импортозамещающей.

Установлено, что для проклейки офисной бумаги марки О требуется 6,2 кг/т гидродисперсии ТМВС-2Н или 7,2 кг/т гидродисперсии Sacocell-309. В первом случае расход электролита составляет 7,4 кг/т, а во втором случае – 10,8 кг/т.

Использование на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь технологии проклейки бумаги в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц показало, что нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 и высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н относятся к высокоэффективным проклеивающим материалам на канифольной основе, так как их применение уменьшает удельные нормы расходов не только ГМК, но и электролита. Это способствует повышению технико-экономических показателей данного предприятия.

Таким образом, разработанная технология проклейки бумаги в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц с использованием нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 (проклейка в кислой среде) и высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (проклейка в нейтральной среде) является ресурсосберегающей и импортозамещающей.

7.2. ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”»

На ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”» производятся клееные виды бумаги и картона из различных видов макулатуры (белой, сборной и фракционированной) и беленых видов целлюлозы. К основным видам продукции относятся бумага упаковочная (массой 70 и 80 г/м², а также марки В массой 35 г/м²), пачечная марок В (160 г/м²) и Б (160 г/м²), обойная (130 г/м²), упаковочная пищевая (70 г/м²) и такие виды картона, как картон для потребительской тары (340 г/м²), для спичечных коробок марки СВ (340 г/м²), макулатурный марок СН (340 г/м²), ТС (340 г/м²), и ТП (340 г/м²), полиграфический марки НВП-0,7 (500 г/м²) и КВС-0,45 (300 г/м²). Композиционный состав бумаги и картона и их основные показатели качества представлены в табл. 7.7.

По традиционной технологии проклейки в кислой среде используется нейтральная гидродисперсия ТМ, расход которой зависит от регламентируемых значений гидрофобности для конкретного вида вырабатываемой продукции и изменяется в широких пределах (от 6,8 до 36,0 кг/т для бумаги и от 2,4 до 4,5 кг/т для картона). Процесс электролитной коагуляции осуществляется при рН 4,8–5,5. Расход электролита (технического сульфата алюминия) изменяется от 40,1 до 69,0 кг/т при производстве бумаги и от 8,5 до 10,5 кг/т при производстве картона. Процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции.

Состав и свойства бумаги и картона

| Вид бумажной и картонной продукции | Композиционный состав по волокну | Впитываемость, г/м ² | Разрывная длина, м |
|--|---|---|---------------------|
| Бумага упаковочная марки В | 100% сборной макулатуры | Не более 30 | Не менее 2 100 |
| Бумага упаковочная | 100% белой макулатуры | Не более 50 | Не менее 2 000 |
| Бумага пачечная марки В | 100% фракционированной макулатуры | 20–30 | Не менее 2 600 |
| Бумага пачечная марки Б | Покровный слой – белая макулатура, основной слой – сборная макулатура | 20–30 | Не менее 2 200 |
| Бумага упаковочная пищевая | Покровный слой – белая макулатура, основной слой – сборная макулатура | Не более 50 | Не регламентируется |
| Бумага обойная | Покровный слой – белая целлюлоза, основной слой – белая макулатура | Для покровного слоя 15–25, для основного слоя 15–30 | Не менее 3 800 |
| Картон для потребительской тары* | 100% сборной макулатуры | Не более 50 | Не регламентируется |
| Картон для спичечных коробок марки СВ* | | Не более 50 | Не регламентируется |
| Картон макулатурный марки СН | Покровный слой – белая макулатура, основной слой – сборная макулатура | Не более 50 | Не регламентируется |
| Картон марки ТС* | 100% сборной макулатуры | Не более 50 | Не регламентируется |
| Картон марки ТП* | | Не более 50 | Не регламентируется |
| Картон полиграфический марки НВП-0,7 | Покровный слой – белая макулатура, основной слой – сборная макулатура | Для покровного слоя не более 50, для основного слоя не более 60 | Не регламентируется |

* Для данных марок картона регламентируются жесткость при статическом изгибе (более 0,6 Н/см), сопротивление излому (число двойных перегибов (ч. д. п.) более 12) и сопротивление расслаиванию (более 1,5 Н).

По разработанной технологии проклейки в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц реализовано техническое решение по замене нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н и ТМАС-3Н. При этом сначала в машинном бассейне были получены коагуляты, способные пептизироваться, а затем в смесительном насосе осуществлена пептизация коагулятов путем введения во всасывающий патрубок необходимого количества раствора электролита. Составление композиции бумаги и картона по волокну, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов осуществлялись по принятому на предприятии технологическому регламенту.

Отличительными особенностями разработанной технологии проклейки в нейтральной среде являлись следующие изменения технологического режима: 1) уменьшение продолжительности разведения пастообразного проклеивающего вещества от 50 до 20 мин; 2) снижение расходов ГМК в 1,2–2,2 раза и электролита в 1,9–3,4 раза; 3) изменение места дозирования ГМК и раствора электролита в основной технологический поток; 4) снижение температуры сушильных цилиндров на 10–15°С во второй зоне сушки на бумаго- и картоноделательных машинах.

Высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н или ТМАС-3Н дозировали в машинный бассейн (вместо бассейна размолотой массы), а раствор электролита – во всасывающий патрубок смесительного насоса (вместо машинного бассейна). Такое изменение технологического режима проклейки повышает оперативность управления качеством готовой продукции. Гидрофобность и прочность бумаги и картона регламентируется требованиями утвержденных технических условий: бумага упаковочная марки В – по ТУ РБ 00280146.021-97, бумага пачечная марок В и Б – по ТУ РБ 00280146.009-94, бумага упаковочная – по ТУ РБ 00280146.021-97, картон для потребительской тары и для спичечных коробок – по ТУ РБ 00280146.024-98, картон полиграфический НВП-0,7 – по ТУ РБ 00280146.030-98, картон КВС-0,45 – по ТУ РБ 00280146.033-98 и т. д.

В табл. 7.8 представлены результаты промышленного использования разработанной технологии применения высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н для проклейки в нейтральной среде (рН 6,8–7,5) в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц при производстве упаковочной бумаги марки В, пачечной бумаги (марок В и Б) и упаковочной пищевой бумаги. Выделенные значения расходов ГМК и электролита соответствуют оптимальному режиму проклейки при выходе системы на стационарный режим, обеспечивающий требуемое

качество готовой продукции. Для сравнения в табл. 7.8 представлены аналогичные данные при производстве вышеперечисленных видов бумаги по традиционной технологии (проклейка в кислой среде в режиме гомотоагуляции) и показатели качества готовой продукции.

Таблица 7.8

Особенности проклейки бумаги в кислой (традиционная технология) и нейтральной (разработанная технология) средах

| Вид бумажной продукции | Расходы, кг/т | | Впитываемость, г/м ² | Разрывная длина, м |
|----------------------------|--|------------|---------------------------------|--------------------|
| | ГМК | Электролит | | |
| Бумага упаковочная марки В | <i>Проклейка в кислой среде нейтральной гидродисперсией ТМ (существующая технология)</i> | | | |
| | 11,0 | 43,4 | 27 | 2 300 |
| | <i>Проклейка в нейтральной среде высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н (разработанная технология)</i> | | | |
| | 5,5 | 28,8 | 27 | 2 440 |
| | 5,5 | 25,5 | 24 | 2 560 |
| | 4,8 | 25,5 | 22 | 2 650 |
| <i>Оптимальный режим</i> | 4,8 | 22,3 | 20 | 2 700 |
| Бумага пачечная марки В | <i>Проклейка в кислой среде нейтральной гидродисперсией ТМ</i> | | | |
| | 14,2 | 66,6 | 26 | 2 770 |
| | <i>Проклейка в нейтральной среде высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н</i> | | | |
| | 11,7 | 32,7 | 26 | 2 900 |
| | 10,6 | 20,5 | 20 | 2 950 |
| | 9,8 | 19,3 | 16 | 3 000 |
| <i>Оптимальный режим</i> | | | | |
| Бумага пачечная марки Б | <i>Проклейка в кислой среде нейтральной гидродисперсией ТМ</i> | | | |
| | 18,4 | 69,0 | 26 | 2 300 |
| | <i>Проклейка в нейтральной среде высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н</i> | | | |
| | 16,7 | 48,0 | 26 | 2 450 |
| | 16,0 | 36,4 | 24 | 2 640 |
| | 15,2 | 30,8 | 22 | 2 750 |
| <i>Оптимальный режим</i> | | | | |
| Бумага упаковочная пищевая | <i>Проклейка в кислой среде нейтральной гидродисперсией ТМ</i> | | | |
| | 6,8 | 40,1 | 36 | 1 800 |
| | <i>Проклейка в нейтральной среде высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н</i> | | | |
| | 6,2 | 22,1 | 25 | 1 800 |
| | 5,8 | 16,5 | 24 | 1 850 |
| | 4,2 | 13,9 | 23 | 1 980 |
| <i>Оптимальный режим</i> | | | | |

Из табл. 7.8 видно, что гидрофобность и прочность указанных видов бумаги, проклеенных в нейтральной среде с использованием высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н, соответствуют требуемому

уровню значений. При этом удельные нормы расходов ГМК и электролита снижаются в 2 раза и более. Соотношение ГМК : электролит уменьшается от 1 : 4 до 1 : 2 и более.

Промышленные испытания разработанной технологии проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц при производстве обоевой бумаги подтвердили результаты проведенных нами исследований и доказали целесообразность снижения расходов ГМК в 1,2–2,2 раза и электролита в 2,4–3,4 раза. Об этом свидетельствуют результаты испытаний, представленные в табл. 7.9, и выделенные расходы ГМК и электролита при выходе системы на стационарный режим. Для сравнения в этой таблице приведены среднестатистические расходы нейтральной гидродисперсии ТМ и электролита по традиционной технологии проклейки обоевой бумаги в кислой среде в режиме гомокоагуляции.

Таблица 7.9

Сравнение расходов гидродисперсий ТМ и ТМВС-2Н и электролита при проклейке обоевой бумаги в кислой и нейтральной средах

| Расходы, кг/т | | Впитываемость, г/м ² | | Разрушающее усилие, Н | | Зольность, % |
|---|-------------|---------------------------------|---------------|-----------------------|----------------------|--------------|
| ГМК | электролит | покровный слой | основной слой | в сухом состоянии | во влажном состоянии | |
| <i>Проклейка в кислой среде нейтральной гидродисперсией ТМ по традиционной технологии</i> | | | | | | |
| 36,0 | 87,0 | 15–25 | 20–30 | 80 | 10,0 | 8,4 |
| <i>Проклейка в нейтральной среде высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н по разработанной технологии</i> | | | | | | |
| 24,0 | 57,6 | 20–25 | 24–27 | 79 | 10,5 | 9,5 |
| 22,0 | 52,8 | 18–23 | 22–25 | 80 | 11,0 | 9,9 |
| 20,0 | 48,0 | 16–20 | 21–25 | 81 | 11,5 | 10,0 |
| 19,0 | 47,0 | 15–18 | 20–25 | 82 | 11,8 | 10,7 |

Примечание. В нижней строке представлен оптимальный режим проклейки обоевой бумаги в нейтральной среде.

Установлено, что замена процесса проклейки в кислой среде на процесс проклейки в нейтральной среде с использованием высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н позволяет улучшить гидрофобность и прочность обоевой бумаги. При этом ее влагопрочность соответствует требуемому уровню значений без дополнительного использования в композиции бумажной массы смолы «Водамин-115».

Разрушающее усилие во влажном состоянии увеличилось от 10,0 до 11,8 Н. Зольность бумаги составила 9,5–10,7%, в то время как при проклейке в кислой среде она не превышала 8,4% (при норме

не менее 7,0%). Степень удержания пептизированных частиц в структуре бумажного полотна увеличилась на 28%.

При производстве различных видов картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц снижаются расходы ГМК от 2,4 до 1,0–1,3 кг/т и электролита от 8,5 до 4,8–5,2 кг/т. При этом жесткость при статическом изгибе находится в пределах 0,95–1,00 Н/см при норме не менее 0,60 Н/см, сопротивление излому и сопротивление расслаиванию составляют 39–53 (ч. д. п.) и 1,79–1,97 Н соответственно. При производстве массовых и специальных видов бумажной и картонной продукции снижены удельные нормы расходов ГМК и электролита (табл. 7.10), что свидетельствует о целесообразности замены процесса проклейки в режиме гомокоагуляции на более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Таблица 7.10

**Сравнение удельных расходных норм ГМК
и электролита при проклейке бумаги и картона
в режимах гомокоагуляции (традиционная технология)
и гетероадагуляции (разработанная технология)**

| Вид бумажной и картонной продукции | Традиционная технология | | Разработанная тех- нология | | Экономия химикатов, кг/т | |
|--|----------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------|
| | Расход | | | | ГМК | Электро- лит |
| | ГМК, кг/т | электро- лита, кг/т | ГМК, кг/т | электроли- та, кг/т | | |
| Бумага упаковочная марки В | 11,0 | 43,4 | 4,8 | 22,3 | 6,2 | 21,1 |
| Бумага пачечная мар- ки Б | 18,2 | 69,0 | 15,2 | 30,8 | 3,0 | 38,2 |
| Бумага пачечная мар- ки В | 14,2 | 66,6 | 9,8 | 19,3 | 4,4 | 47,3 |
| Бумага упаковочная пищевая | 6,8 | 40,1 | 4,2 | 13,9 | 2,6 | 26,2 |
| Бумага обойная | 36,0 | 87,0 | 15,2 | 30,8 | 20,8 | 56,2 |
| Картон для потреби- тельской тары | 2,4 | 8,5 | 1,1 | 4,6 | 1,3 | 3,9 |
| Картон для спичечных коробок марки СВ | 2,4 | 8,5 | 1,3 | 5,2 | 1,1 | 3,3 |
| Картон макулатурный марки СН | 2,4 | 8,5 | 1,3 | 5,2 | 1,1 | 3,3 |
| Картон марки ТС | 2,4 | 8,5 | 1,1 | 4,8 | 1,3 | 3,7 |
| Картон марки ТП | 2,4 | 8,5 | 1,0 | 4,8 | 1,4 | 3,7 |

Использование высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в режиме

гетероадагуляции (табл. 7.11) позволило уменьшить расход традиционно используемой нейтральной гидродисперсии ТМ на 10–15% и электролита в 1,6–1,8 раза при производстве бумаги и в 3,5–3,9 раза при производстве картона.

Таблица 7.11

Расходы ГМК и электролита при проклейке бумаги и картона в режимах гомокоагуляции (традиционная технология) и гетероадагуляции (разработанная технология)

| Вид бумажной и картонной продукции | Традиционная технология | | | Разработанная технология | | |
|---|-------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------|
| | Расход | | Соотношение ГМК:электролит | Расход | | Соотношение ГМК:электролит |
| | ГМК, кг/т | электролита, кг/т | | ГМК, кг/т | электролита, кг/т | |
| Бумага упаковочная (80 г/м ²) | 2,78 | 17,20 | 1 : 6,2 | 2,48 | 8,99 | 1 : 3,6 |
| Бумага упаковочная (70 г/м ²) | 2,78 | 17,20 | 1 : 6,2 | 2,52 | 9,84 | 1 : 3,9 |
| Картон НВП-07 | 8,06 | 34,75 | 1 : 5,5 | 7,35 | 8,97 | 1 : 1,2 |
| Картон КВС-0,45 | 2,62 | 20,50 | 1 : 7,8 | 1,89 | 5,90 | 1 : 3,1 |

Улучшение качества бумаги и картона можно объяснить повышением степени удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона за счет смещения процесса канифольной проклейки из режима гомокоагуляции (присутствуют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты) к режиму гетероадагуляции (присутствуют мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы) (табл. 7.12).

Таблица 7.12

Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона, проклеенных в режимах гомокоагуляции (традиционная технология) и гетероадагуляции (разработанная технология)

| Вид бумажной и картонной продукции | Степень удержания проклеивающих комплексов, % | |
|---|---|---------------|
| | Технология | |
| | традиционная | разработанная |
| Бумага упаковочная (80 г/м ²) | 53 | 76–84 |
| Бумага упаковочная (70 г/м ²) | 47 | 85–86 |
| Картон НВП-07 | 33 | 74–78 |
| Картон КВС-0,45 | 28 | 68–72 |

Снижение расхода электролита, как видно из табл. 7.13, при производстве бумаги и картона по разработанной технологии позволяет

значительно снизить загрязненность оборотных и сточных вод сульфат-ионов и за счет этого повысить экологичность предприятия.

Таблица 7.13

**Содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах
при производстве бумаги и картона
по традиционной и разработанной технологиям**

| Место отбора проб производственной воды | Содержание сульфат-ионов, мг/л | |
|--|--------------------------------|---------------|
| | Технология | |
| | традиционная | разработанная |
| <i>При производстве упаковочной бумаги</i> | | |
| Передняя флотоловушка | 416,3 | 331,3–390,8 |
| КЗ-5 | 424,8 | 331,3 |
| <i>При производстве картона НВП-07</i> | | |
| Передняя флотоловушка | 382,3 | 195,4 |
| КЗ-5 | 390,8 | 203,9 |
| <i>При производстве картона КВС-0,45</i> | | |
| Подсеточная вода | 331,3 | 288,9 |

При проведении промышленных испытаний на ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”» разработанной технологии проклейки в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц выпущено 448 т бумажной и картонной продукции, в том числе 30 т бумаги упаковочной марки В, 20 т бумаги пачечной марки В, 15 т бумаги пачечной марки Б, 82 т обойной бумаги, 10 т упаковочной бумаги массой 80 г/м², 61 т упаковочной бумаги 70 г/м², 38 т картона для потребительской тары, 45 т картона для спичечных коробок марки СВ, 29 т картона макулатурного марки СН, 24 т картона марки ТС, 17 т картона марки ТП, 39 т картона НВП-0,7 и 38 т картона КВС-0,7.

Установлено, что проведение процесса проклейки в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц позволяет стабилизировать гидрофобность массовых видов бумаги и картона, вырабатываемых из различных видов макулатурного сырья. Кроме этого, уменьшается пенообразование в подсеточной ванне бумаго- и картоноделательной машины и рециркулируемых потоках. Снижение расходов проклеивающего материала и электролита позволяет уменьшить себестоимость бумажной и картонной продукции и повысить экологичность предприятия за счет уменьшения загрязненности оборотных и сточных вод.

Таким образом, при производстве клееных видов бумаги и картона на ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”» в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц и замене процесса проклейки

в кислой среде (применяется нейтральная гидродисперсия ТМ) на проклейку в нейтральной среде (применяются высокосмоляные гидродисперсии ТМВС-2Н и ТМАС-3Н) улучшаются технико-экономические и экологические показатели предприятия. Доказано, что применение высокосмоляных ГМК вместо нейтральных ГМК повышает гидрофобность и прочность бумаги и картона на 25–30 и 15–25% соответственно. Снижение удельных норм расходов ГМК в 1,2–2,2 раза и электролита в 1,9–3,4 раза уменьшает себестоимость бумажной и картонной продукции.

7.3. ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”»

К основным видам продукции, вырабатываемым на ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”», относится бумага для изготовления внутренних слоев гофрированного картона (125 г/м^2), бумага для изготовления кашированных обоев (130 г/м^2) и картон для промышленных нужд (175 г/м^2). Сырьем для их производства является сборная макулатура. Данное предприятие испытывает большие трудности, связанные с нестабильностью гидрофобности бумаги и картона из-за неоднородности макулатурного сырья. Ухудшение гидрофобности усиливают сезонные изменения жесткости производственной воды и колебания ее температуры от 20 до 35°C в течение года.

Традиционная технология проклейки бумаги и картона базируется на использовании нейтральной гидродисперсии ТМ (проклейка в кислой среде). Ее расход находится в пределах 5–7 кг/т (по абсолютно сухому веществу). Нейтральную гидродисперсию ТМ дозируют в бассейн размолотой массы.

Для осуществления процесса электролитной коагуляции используют технический сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85), расход которого зависит от ассортимента вырабатываемой продукции и изменяется от 38 до 65 кг/т. Раствор электролита дозируют в машинный бассейн. Соотношение ГМК : электролит изменяется от 1 : 7,8 до 1 : 9,0. Повышенный расход электролита усиливает загрязненность и закисленность оборотных и сточных вод сульфат-ионами. Повторное использование таких оборотных вод на различных стадиях производства снижает гидрофобность бумаги и картона. Поэтому на предприятии регистровую воду нейтрализуют едким натром, расход которого в летнее время заметно возрастает до 5 кг/т.

В качестве наполнителя используют каолин, суспензию которого дозируют в композиционный бассейн.

Одним из наиболее перспективных способов устранения отмеченных недостатков является перевод процесса проклейки из режима гомотоагуляции в режим гетероадагуляции при одновременном переводе процесса проклейки кислой среды в нейтральную. Это достигается заменой нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н, а также дополнительным применением в химико-технологической системе катионного полиэлектролита ППЭС.

Разработанная технология проклейки бумаги и картона в нейтральной среде основана на замене процесса проклейки в режиме гомотоагуляции на более эффективный режим гетероадагуляции. В первом случае роль проклеивающих комплексов выполняют разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, а во втором случае – мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы. Это достигается, во-первых, переводом процесса проклейки бумаги и картона из кислой среды в нейтральную за счет замены нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляную ТМВС-2Н и, во-вторых, управлением коагуляционным процессом ГМК и обеспечением пептизации образовавшихся коагулятов с целью получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

В табл. 7.14 представлены результаты промышленных испытаний разработанной технологии проклейки бумаги для изготовления внутренних слоев гофрированного картона и картона для промышленных нужд. При проведении промышленных испытаний высокосмоляную ГМК дозировали в композиционный бассейн, а раствор электролита – в машинный бассейн.

Таблица 7.14

Свойства бумаги и картона в зависимости от условий проклейки (традиционная и разработанная технологии)

| Наименование параметра | Значение параметра | | | |
|--|--------------------|---------|-------------------------|---------|
| | Технология | | | |
| | традиционная (ТМ) | | разработанная (ТМВС-2Н) | |
| | Бумага | Картон | Бумага | Картон |
| Расход ГМК, кг/т | 5 | 7 | 5 | 7 |
| Расход электролита, кг/т | 45 | 55 | 26 | 30 |
| Разрушающее усилие в машинном направлении, Н | 52–68 | 76–92 | 58–72 | 80–99 |
| Сопротивление излому, ч. д. п. | – | 12–28 | – | 30–40 |
| Впитываемость, г/м ² | 39–190 | 33–148 | 35–70 | 23–44 |
| Сопротивление продавливанию, кгс/см ² | 1,6–2,0 | 1,8–2,5 | 1,6–2,0 | 1,8–2,5 |

Примечание. Знак «–» означает, что показатель не регламентируется.

В табл. 7.14 показано, что при производстве бумаги и картона по разработанной технологии повышается гидрофобность производимой продукции, а также уменьшается расход электролита от 45 до 26 кг/т (в 1,73 раза) при производстве бумаги и от 55 до 30 кг/т (в 1,83 раза) при производстве картона. При этом соотношение ГМК : электролит уменьшается от 1 : 9,0 до 1 : 5,2 при производстве бумаги для внутренних слоев гофрированного картона и от 1 : 7,8 до 1 : 4,3 при выпуске картона для промышленных нужд.

Заметное снижение расхода электролита позволяет исключить дополнительное введение в систему едкого натра. Поэтому оборотная вода повторно используется по существующей схеме (на стадии роспуска свежепоступающего волокнистого сырья и для разбавления бумажной массы) без ухудшения гидрофобности бумаги и картона.

При проведении промышленных испытаний разработанной технологии проклейки в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц выпущено 230 т бумажной и картонной продукции, в том числе 50 т бумаги и 180 т картона. Гидрофобность и прочность бумаги для внутренних слоев гофрированного картона и бумаги для изготовления кашированных обоев, как видно из табл. 7.15, соответствовали ТУ РБ 00280212.016-99 и ТУ РБ 00280212.21.021-2000 соответственно. Качество картона для промышленных нужд удовлетворяло требованиям ТУ РБ 00280212.017-99.

Установлено, что перевод процесса проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции улучшает технико-экономические показатели ОАО «Бумажная фабрика «Спартак»». Особенно заметно положительные эффекты проявляются при использовании сборной макулатуры, обладающей неоднородным составом и нестабильными бумагообразующими свойствами и значительно усложняющей процессы проклейки бумажной массы.

Дополнительное введение в проклеенную волокнистую суспензию катионного полиэлектролита (в частности, полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы в виде товарного продукта «Водамин-115») в количестве 1,8–3,3 кг/т улучшает технико-экономические показатели предприятия за счет снижения удельных расходных норм ГМК и электролита, а также за счет стабилизации гидрофобности и прочности готовой продукции и повышения степени удержания мелковолокнистой фракции (мельштоффа) в структуре бумаги и картона.

При производстве бумаги для изготовления кашированных обоев применяется макулатура белая марок МС-1А, МС-2А и МС-8Б, а при производстве картона для промышленных нужд – макулатура сборная

марок МС-5Б, МС-6Б и МС-13В. Проклейка волокнистой суспензии осуществлялась в нейтральной среде при рН 6,6–7,2.

Таблица 7.15

**Сравнение удельных расходных норм химикатов
и показателей качества готовой продукции при проклейке бумаги
и картона по традиционной и разработанной технологиям**

| Наименование показателя | Значение показателя | | | |
|--|------------------------------|--|------------------------------|--|
| | Технология | | | |
| | традиционная (ТМ) | | разработанная (ТМВС-2Н) | |
| | Картон для промышленных нужд | Бумага для изготовления кашированных обоев | Картон для промышленных нужд | Бумага для изготовления кашированных обоев |
| Расход ГМК, кг/т | 8,0 | 19,3 | 6,5 | 15,0 |
| Расход электролита, кг/т | 38,0 | 65,0 | 30,0 | 40,0 |
| Расход катионного полиэлектролита, кг/т | – | – | 1,8 | 3,3 |
| Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ² | 30–35 | 20–27 | 25–30 | 16–24 |
| Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н | 78 | 44–47 | 78 | 50–57 |
| Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н | Не регламентируется | 5–6 | Не регламентируется | 6–8 |
| Содержание взвешенных веществ в регистрирующей воде, мг/л | 1 250–1 350 | 1 220–1 300 | 880–950 | 760–900 |

Установлено, что дополнительное использование слабоосновного катионного «Водамина-115» в композиции бумаги и картона обеспечивает пептизацию электронейтральных и крупнодисперсных коагулятов с образованием новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц. Поэтому степень удержания проклеивающих комплексов повышается от 74,8 до 86,6%. При этом снижается содержание взвешенных веществ в оборотных и сточных водах предприятия от 1220–1300 до 760–900 мг/л при производстве бумаги и от 1250–1350 до 880–950 мг/л при производстве картона.

Таким образом, перевод процесса проклейки бумаги и картона из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции за счет обеспече-

ния пептизации коагулятов повышает гидрофобность и прочность производимой продукции. При этом снижается расход электролита в 1,7–1,8 раза. Доказано, что дополнительное введение в химико-технологическую систему слабоосновного катионного полиэлектролита «Водамин-115» улучшает технико-экономические показатели ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”».

7.4. ОАО «Бумажная фабрика “Герой труда”»

К основным видам продукции, вырабатываемых на ОАО «Бумажная фабрика “Герой труда”», относятся писчая бумага № 1 марки Б (60 г/м²), чертежная (160 г/м²) и рисовальная (140 г/м²) бумага, а также бумага обложечная тетрадная (80 г/м²). Объемы производства этих видов бумаги полностью обеспечивают отечественный потребительский рынок Республики Беларусь и около 35% этой продукции экспортируется в страны СНГ. На данном предприятии организовано также серийное производство обойной бумаги (120 г/м²), бумаги-основы для клеевой ленты (80 г/м²) и других массовых видов бумажной продукции.

В качестве волокнистых полуфабрикатов используются различные виды беленой (для основного ассортимента клеевых видов бумаги) и небеленой (для производства бумаги-основы для клеевой ленты) целлюлозы, а также белая макулатура (для производства бумаги обложечной тетрадной).

Для производства обойной бумаги применяют беленую целлюлозу (70–80%) и белую макулатуру (20–30%). Технология подготовки бумажной массы (ропуск, размол, составление композиции по волокну, очистка и разбавление) является традиционной.

По традиционной технологии проклейки вырабатываемого ассортимента бумажной продукции применяется нейтральная гидродисперсия ГМ. Ее расход находится в пределах 13,5–16,0 кг/т (по абсолютно сухому веществу) и изменяется в зависимости от ассортимента бумажной продукции и требований, предъявляемых к ее качеству. При производстве обойной бумаги расход ГМК возрастает до 18,5 кг/т. В табл. 7.16 приведены основные требования, предъявляемые к качеству бумажной продукции.

Процесс электролитной коагуляции осуществляется при рН бумажной массы 4,4–4,8. В качестве электролита используют технический сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85). Расход электролита находится в пределах 31–45 кг/т. Соотношение ГМК : электролит изменяется от 1 : 2,3 до 1 : 3,5 в зависимости от расхода ГМК и

требуемой степени проклейки бумаги. Нейтральную гидродисперсию ТМ дозируют в бассейн размолотой массы, а раствор электролита – в машинный бассейн. Суспензию наполнителя дозируют в композиционный бассейн. Для снижения закисленности оборотных вод регистровую воду нейтрализуют едким натром, расход которого находится в пределах 2–4 кг/т.

Таблица 7.16

Ассортимент и свойства клееных видов бумаги

| Наименование показателя | Значение показателя | | |
|---|---------------------|------------------|---------------------------------|
| | Бумага писчая | Бумага чертежная | Бумага-основа для клеевой ленты |
| Степень проклейки по штриховому методу, мм, не менее | 1,4 | 2,0 | 1,8 |
| Разрывная длина в машинном направлении, м, не менее | 2700 | – | – |
| Разрывная длина в поперечном направлении, м, не менее | 2000 | – | – |
| Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н, не менее | – | – | 8,0 |
| Зольность, % | 2–6 | 2–4 | – |
| Белизна, %, не менее | 80 | 80 | – |
| Непрозрачность, %, не менее | 93 | – | – |
| Сопротивление излому, ч. д. п., не менее | – | 50 | – |
| Число подчисток, не менее | – | 1 | – |

Примечание. Знак «–» означает, что показатель не регламентируется.

При производстве клееных видов бумаги по традиционной технологии (проклейка в кислой среде в режиме гомокоагуляции) возникают технологические трудности, связанные с повышенным пенообразованием в подсеточных ваннах функционирующих бумагоделательных машин и рециркулируемых потоках, сезонными затруднениями с проклейкой и значительной закисленностью оборотных вод. Повышенный расход электролита увеличивает себестоимость готовой продукции, а избыточное количество сульфат-ионов ухудшает и дестабилизирует гидрофобность вырабатываемой продукции.

Для устранения указанных трудностей на данном предприятии нами предложено изменить существующую технологию проклейки бумажной массы в кислой среде (рН 4,4–4,8) сначала на более рациональную проклейку в кислой среде (рН 4,8–5,4) (этап I), а затем и в нейтральной среде (рН 6,8–7,2) (этап II).

По разработанной технологии проклейки в кислой среде (этап I) для придания бумажной продукции требуемой степени гидрофобности применяли нейтральную гидродисперсию ТМВС-2 взамен традиционно используемой нейтральной гидродисперсии ТМ. Отличие состояло в снижении удельных расходных норм ГМК на 10–15% и электролита на 25–35%. При этом нейтральную гидродисперсию ТМВС-2 дозировали в машинный бассейн (вместо бассейна размолотой массы), а раствор электролита – во всасывающий патрубок смесительного насоса (вместо машинного бассейна). При проведении промышленных испытаний разработанной технологии выпущено 420 т различных видов бумаги требуемого качества.

На втором этапе проклейку бумажной массы осуществляли высокосмоляной гидродисперсией ТМВС-2Н в области нейтральных значений рН.

При производстве бумаги в нейтральной среде (этап II) стратегия введения ГМК (высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н) и раствора электролита в основной технологический поток была аналогичной тому, как это делалось при реализации разработанной технологии проклейки в кислой среде на первом этапе.

По сравнению с традиционной технологией проклейки в кислой среде с использованием нейтральной гидродисперсии ТМ применение высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н позволило снизить удельные расходные нормы ГМК и электролита следующим образом:

– при производстве писчей бумаги № 1 марки Б – ГМК на 20% и электролита в 1,5 раза;

– при производстве чертежной бумаги – ГМК на 12% и электролита в 1,5 раза;

– при производстве бумаги-основы для клеевой ленты – ГМК на 40% и электролита в 2,6 раза.

Результаты промышленных испытаний представлены в табл. 7.17. Видно, что степень проклейки по штриховому методу повышается для писчей бумаги № 1 марки Б до 1,6–1,8 мм (при норме не менее 1,4 мм), для чертежной бумаги – до 2,2 мм (при норме не менее 2,0 мм) и для бумаги-основы для клеевой ленты – до 2,2 мм (при норме 1,8 мм). Смещение процесса проклейки из кислой среды в нейтральную при производстве писчей бумаги № 1 марки Б повышает белизну бумаги от 80 до 82–83%.

При проведении промышленных испытаний разработанной технологии проклейки в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц выпущено 105 т бумаги, в том числе 65 т

писчей бумаги № 1 марки Б, 15 т чертежной бумаги и 25 т бумаги-основы для клеевой ленты.

Таблица 7.17

Удельные расходные нормы гидродисперсий ТМ, ТМВС-2 и ТМВС-2Н и электролита, кг/т, при проклейке бумаги в кислой и нейтральной средах

| Вид бумажной продукции | Технология | | | | | |
|---------------------------------|----------------|-------------|---------------|-------------|---------------------|-------------|
| | существующая | | разработанная | | | |
| | Проклейка | | | | | |
| | в кислой среде | | | | в нейтральной среде | |
| | ТМ | Элек-тролит | ТМВС-2 | Элек-тролит | ТМВС-2Н | Электро-лит |
| Бумага писчая № 1 марки Б | 16,0 | 36,0 | 14,4 | 27,0 | 12,8 | 18,6 |
| Бумага чертежная | 13,5 | 31,0 | 12,1 | 20,2 | 12,0 | 16,4 |
| Бумага-основа для клеевой ленты | 14,0 | 38,0 | 11,9 | 24,7 | 8,8 | 14,6 |

Таким образом, промышленные испытания, проведенные на ОАО «Бумажная фабрика “Герой труда”», доказали практическую целесообразность перевода процесса проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Показано, что применение нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 для проклейки в кислой среде и высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н для проклейки в нейтральной среде повышает технико-экономические показатели предприятия.

7.5. ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат»

К массовым видам картонной продукции, вырабатываемым на ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат», относятся пяти-слойные виды картона, у которых проклеиваются только покровный (верхний) и основной (нижний) слои. Покровный слой состоит из беленой целлюлозы или белой макулатуры, а основной слой – из белой или сборной макулатуры. В зависимости от композиционного состава картона по волокну и его целевого назначения на этом предприятии вырабатывают различные марки картона, показатели качества которых соответствуют ТУ У 130281042-315-98, ТУ У 130281041-356-95 и ТУ У 130281041-303-95.

Использование в картонной композиции макулатуры, обладающей неоднородным составом по волокну и различной степенью его первоначальной обработки, снижает стабильность гидрофобных

свойств картона. Сезонные изменения жесткости производственной воды и ее температуры усиливают нежелательные изменения гидрофобных свойств картона в сторону их дальнейшей дестабилизации.

Кроме этого, повышенная закисленность оборотных вод при проклейке в кислой среде (рН 4,0–4,3) и практически полностью замкнутая система водопотребления значительно усложняют оперативность управления процессом проклейки и качеством готовой продукции. Все это свидетельствует о необходимости перевода процесса проклейки из кислой среды в нейтральную при одновременном смещении процесса проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Одним из перспективных способов устранения перечисленных проблем является замена традиционно используемой нейтральной гидродисперсии ТМ на высокосмоляную гидродисперсию ТМВС-2Н, что позволяет не только осуществить перевод процесса проклейки из кислой среды в нейтральную (рН 6,8–7,5), но и сместить процесс проклейки из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции.

Результаты промышленных испытаний высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н (разработанная технология) представлены в табл. 7.18. Для сравнения в ней приведены сведения об условиях проклейки волокнистой суспензии с использованием нейтральной гидродисперсии ТМ (традиционная технология).

Таблица 7.18

Расходы гидродисперсий ТМ и ТМВС-2Н и электролита при проклейке картона в кислой и нейтральной средах

| Наименование параметра | Традиционная технология (проклейка в кислой среде) | Разработанная технология (проклейка в нейтральной среде) |
|------------------------------|--|--|
| Вид ГМК | ТМ | ТМВС-2Н |
| Расход ГМК, кг/т | 10,8 | 8,0 |
| Расход электролита, кг/т | 110,5 | 46,0 |
| Соотношение ГМК : электролит | 1 : 10,2 | 1 : 5,7 |

В производственных условиях установлено, что дополнительное использование 0,02% Праестола или Percol способствует интенсификации флокуляционного процесса, что снижает потери мелковолокнистой фракции на сеточном столе картоноделательной машины.

Промышленное использование разработанной технологии проклейки картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции

пептизированных частиц позволило уменьшить расход электролита в 2,4 раза и снизить расход ГМК на 26%. Степень удержания проклеивающих комплексов увеличена от 46,6 до 74,4–83,2% в целлюлозном (покровном) слое и от 53,8 до 67,8–82,8% в макулатурном (основном) слое. О повышении гидрофобности картона свидетельствуют данные по впитываемости при одностороннем смачивании, которая находится в следующих пределах: а) при использовании высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н для покровного слоя 18–25 г/м² и для основного слоя 25–30 г/м²; б) при использовании нейтральной гидродисперсии ТМ для покровного слоя 21–30 г/м² и для основного слоя 45–52 г/м².

Таким образом, промышленное использование разработанной технологии проклейки картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц улучшает технико-экономические показатели ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат».

Выводы по главе 7

Промышленное использование разработанной ресурсосберегающей технологии проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц на предприятиях Республики Беларусь и Украины подтвердило реализованную в лабораторных условиях научную гипотезу о возможности повышения проклеивающих и адгезионных свойств коагулюмов за счет пептизации электронейтральных и крупнодисперсных коагулятов и получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц.

На ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Республики Беларусь, ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”», ОАО «Бумажная фабрика “Герой Труда”», ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”» и ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат» выпущено 62 вида бумаги и картона, отличающихся композиционным составом по волокну, регламентируемыми показателями качества и областью применения [428–445].

Промышленное использование разработанной технологии проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц позволило уменьшить удельные расходные нормы ГМК на 30–40% и электролита в 1,5–4,0 раза. Это свидетельствует о том, что разработанная технология является ресурсосберегающей, что имеет важное практическое значение для предприятий целлюлозно-бумажной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылатов, Ю. А. Проклейка бумаги / Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 288 с.
2. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
3. Черная, Н. В. Влияние основных солей алюминия на кинетику быстрой коагуляции гидродисперсии модифицированной канифоли / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 106–112.
4. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
5. Копылович, М. Н. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксо-комплексообразования / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // Координационная химия. – 1995. – Т. 21, № 1. – С. 66–71.
6. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В. Е. Гурьянов [и др.] // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 187–193.
7. Черная, Н. В. Кинетика быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н в зависимости от форм гидроксосоединений алюминия / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2004. – Вып. XII. – С. 115–121.
8. Черная, Н. В. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на закономерности процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2003. – Вып. XI. – С. 55–59.
9. Черная, Н. В. Кинетика быстрой коагуляции гидродисперсий модифицированной талловой канифоли катионными полиэлектролитами / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2006. – № 3. – С. 117–122.
10. Черная, Н. В. Разработка комплексной оценки эффективности процесса проклейки волокнистой суспензии / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин; БГТУ. – Минск, 1994. – 47 с. – Деп. в БелИНТИИП 05.04.1994, № 199424 // Человек и экономика. – 1994. – № 10. – С. 12.

11. Черная, Н. В. Особенности электролитной коагуляции нейтральных гидродисперсий немодифицированной и модифицированной канифоли. Пептизация коагулятов / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Г. Г. Эмелло // Становление современной науки – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 октября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 2. – С. 47–57.
12. Черная, Н. В. Электролитная коагуляция высокосмоляных гидродисперсий немодифицированной и модифицированной канифоли. Пептизация коагулятов / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Г. Г. Эмелло // Наука и инновации – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 декабря 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 9. – С. 38–44.
13. Волович, В. И. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия функциональных групп модифицированных целлюлозных волокон на физико-механические свойства бумаги / В. И. Волович, М. В. Фролов, Ю. Л. Топоров // Исследования в области физической химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – № 16. – С. 68–86.
14. Бурков, К. А. Проблемы современной химии координационных соединений. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах / К. А. Бурков, Л. С. Лилич // Сб. тр. ЛГУ. – Л., 1968. – Вып. 2. – С. 134–159.
15. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – Л.: Химия, 1971. – 632 с.
16. Sortwell, S. T. Wet-end chemistry of the papermachine / S. T. Sortwell // Paper Technology. – 1972. – Vol. 13, № 1. – P. 41–48.
17. Lorenz, R. Beiträge zur Kolloidechemie der Papierleimung / R. Lorenz, Z. Landé // Z. Anorg. Chem. – 1922. – Vol. 125, № 47. – S. 123–129.
18. Хинчин, Я. Г. Теория и практика проклейки бумаги / Я. Г. Хинчин. – М.: Гослестехиздат, 1935. – 132 с.
19. Хинчин, Я. Г. О значении физико-химических факторов в производстве бумаги / Я. Г. Хинчин // Бум. пром-сть. – 1941. – № 1. – С. 8–12.
20. Воюцкий, С. С. Коллоидная химия проклеивания бумаги и картона / С. С. Воюцкий. – Л.: Гизлегпром, 1946. – 16 с.
21. Черная, Н. В. Повышение проклеивающих свойств модифицированной канифоли / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – № 1. – С. 89–91.
22. Черная, Н. В. Пептизация осадков при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная //

Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 151–155.

23. Черная, Н. В. Влияние пептизированных частиц на качество бумаги и картона / Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 147–150.

24. Gayd, R. W. Surface Properties of Rosin size Precipitate / R. W. Gayd, E. F. Thode // TAPPI. – 1955. – Vol. 38. – P. 37–43.

25. Cobb, R. M. The coordinate Role of Alum in the Sizing of Paper / R. M. Cobb, D. V. Low // TAPPI. – 1955. – № 2. – P. 49–65.

26. McKenzie, A. W. Influence of alum and pH on zeta potential of fibres and additives / A. W. McKenzie // Appita. – 1969. – Vol. 23, № 1. – P. 40–44.

27. Иванов, С. Н. Влияние повышенной температуры массы на проклейку бумаги / С. Н. Иванов, А. Г. Махонин // Бум. пром-сть. – 1969. – № 12. – С. 4–5.

28. Нагородский, И. А. Устранение смоляных затруднений созданием необходимого рН массы / И. А. Нагородский, С. Н. Правдин // Бум. пром-сть. – 1969. – № 8. – С. 13–14.

29. Avery, L. P. Evaluation of retention aids. The quantitative alum analysis of papermaking furnish and effect of alum on retention / L. P. Avery // TAPPI. – 1979. – Vol. 62, № 2. – P. 43–46.

30. Швец, Л. В. Влияние фракционного состава каолина Алексеевского месторождения на его удержание и прочностные свойства бумаги / Л. В. Швец, В. В. Лапин, В. В. Тесленко // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 60–67.

31. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 456 с.

32. Reaville, E. T. Measurement of sizing / E. T. Reaville, W. R. Hine // TAPPI. – 1967. – Vol. 50, № 6. – P. 262–269.

33. Holm, M. Proc. 14th Annual Pulp and Paper Conference. – Chemical Additive Application Theory and Control, 1970. – P. 61–95.

34. Лапин, В. В. Гидрофобность неоднородно модифицированных волокнистых структур / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – № 16. – С. 4–9.

35. Башкирцева, З. М. Гидролиз смолянокислого натрия в процессе проклейки бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бум. пром-сть. – 1974. – № 10. – С. 19–20.

36. Исаев, Б. П. Определение степени гидролиза проклеивающих составов в зависимости от значений рН среды / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов // Исследования в области физической химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – № 16. – С. 22–27.

37. Энгельгард, Г. Проклейка бумаги / Г. Энгельгард, К. Гранич, К. Риттер. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 223 с.

38. Reynolds, W. F. The effect of alum and pH on the sheet acidity / W. F. Reynolds, W. F. Linke // TAPPY. – 1963. – Vol. 46, № 7. – P. 410–415.

39. Способ получения укрепленного клея: пат. 1577 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин, В. Л. Колесников, А. А. Комаров, С. А. Ерш, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная, А. Н. Проневич, А. К. Страх, О. А. Новиков, Н. В. Скрипник; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 18754; заявл. 24.11.1992; опубл. 14.10.1996 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 4. – С. 164.

40. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: пат. 2820 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Н. В. Черная, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. В. Павлович; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 970468; заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 4. – С. 115.

41. Способ получения клеевой канифольной композиции для гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде: пат. 4847 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. В. Павлович; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 19981023; заявл. 13.11.1998; опубл. 29.08.2002 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2002. – № 3. – С. 126.

42. Способ получения канифольного модифицированного продукта для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде: пат. 8881 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 21/16, 17/62 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, Н. В. Жолнерович; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20040608; заявл. 01.07.2004; опубл. 14.09.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 3. – С. 153.

43. Черная, Н. В. Управление процессом канифольной проклейки при гидрофобизации бумаги и картона / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 4. – С. 86–88.

44. Черная, Н. В. Кинетика медленной коагуляции эмульсии модифицированной талловой канифоли / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло,

А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 119–123.

45. Черная, Н. В. Особенности коагуляции гидродисперсии модифицированной талловой канифоли катионными полиэлектролитами / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2006. – Т. 10, № 4. – С. 109–112.

46. Черная, Н. В. Исследование дисперсности и агрегативной устойчивости клеевых растворов в зависимости от состава гидрофобизирующих веществ / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Т. А. Бутько, А. А. Ситнов, В. В. Рудаков, Е. С. Нестерова; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1995. – 40 с. – Деп. в БелИНТИиП 17.01.1995, № Д19956 // Человек и экономика. – 1995. – № 4. – С. 11.

47. Ламоткин, А. И. Влияние расходных и режимных параметров получения клеевой композиции ТМВС-2Н на ее гидрофобизирующие свойства при нейтральной проклейке бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1997. – 36 с. – Деп. в БелИНФОРМПРОГНОЗ 14.03.1997, № Д214985 // Человек и экономика. – 1997. – № 3. – С. 9.

48. Ламоткина, Н. В. Особенности коагуляции канифольных эмульсий в присутствии электролита и полиэлектролита / Н. В. Ламоткина, Н. В. Черная, Г. М. Горский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2002. – Вып. X. – С. 66–69.

49. Черная, Н. В. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на пороги медленной и быстрой коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Становление современной науки – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 октября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 2. – С. 60–67.

50. Определение порогов коагуляции клеевых канифольных эмульсий / Н. В. Ламоткина [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2001. – Вып. IX. – С. 15–17.

51. Черная, Н. В. Использование сульфата алюминия в качестве коагулянта при латексной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, С. А. Ерш, Г. Г. Эмелло; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1989. – 40 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 10.09.1989, № 2572-89лб // Человек и экономика. – 1990. – № 2. – С. 17.

52. Обои: а. с. 1305231 СССР, МКИ5 D 21 H 17/62, C 09 F 193/04 / В. Л. Колесников, В. И. Темрук, Т. А. Жонина, Ю. Ф. Барболин, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4453622;

заявл. 13.11.1984; опубл. 23.09.1986 // Открытия. Изобрет. – 1987. – № 15. – С. 26.

53. Состав для изготовления подпергамента: а. с. 1258929 СССР, МКИ5 D 21 Н 17/62, С 09 F 11/00 / Г. С. Гридюшко, В. С. Симхович, В. И. Темрук, С. Г. Комарин, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4525666; заявл. 13.11.1984; опубл. 23.09.1986 // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 15. – С. 32.

54. Способ удаления типографской краски: а. с. 1052594 СССР, МКИ5 D 21 Н 21/16, F 193/4 / В. Л. Колесников, В. М. Резников, А. С. Царенкова, Л. Ю. Малицкая, М. А. Зильберглейт, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4621545; заявл. 12.03.1982; опубл. 12.04.84 // Открытия. Изобрет. – 1984. – № 15. – С. 44.

55. Состав для мелования бумаги и картона: а. с. 1468997 СССР, МКИ5 D 21 Н 21/16, С 09 F 193/4 / Г. С. Гридюшко, В. Л. Колесников, М. А. Зильберглейт, С. Г. Комарин, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4532211; заявл. 25.04.1986; опубл. 30.03.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 12. – С. 41.

56. Состав для поверхностной обработки бумаги, преимущественно для липких лент: а. с. 1468999 СССР, МКИ5 D21 Н 21/16, С 09 F 193/4 / Г. С. Гридюшко, А. С. Царенкова, В. Л. Колесников, В. И. Темрук, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4322552; заявл. 25.04.1986; опубл. 30.03.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 12. – С. 46.

57. Влияние расходных и режимных параметров технологического процесса модификации талловой канифоли на гидрофобизирующую способность ТМВС при проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.]; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1994. – 68 с. – Деп. в БелИНТИиП 05.04.1994, № 199421 // Человек и экономика. – 1994. – № 10. – С. 15.

58. Черная, Н. В. Разработка технологии канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная, В. Л. Колесников // Наука и инновации – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепрпетровск, 1–15 декабря 2006 г. – Днепрпетровск, 2006. – Т. 9. – С. 65–70.

59. Обои: а. с. 1468996 СССР, МКИ5 D 21 Н 17/62, С 09 F 1/04 / Т. Н. Бачило, В. Л. Колесников, В. И. Темрук, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4655521; заявл. 12.06.1986; опубл. 30.03.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 12. – С. 45.

60. Способ получения массы для изготовления обувного картона: а. с. 1693153 СССР, МКИ5 D 21 Н 17/62, С 09 J 193/4 / В. Л. Колесников,

Г. С. Гридюшко, Г. Г. Эмелло, Т. Г. Корзун, В. А. Ловягин, Н. В. Черная; Беларус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4425661; заявл. 12.06.1986; опубл. 23.11.91 // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 43. – С. 29.

61. Способ получения массы для приготовления кожевенного картона: пат. 2474 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 27/00, D 21 Н 17/37 / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Г. Г. Эмелло, Н. В. Черная; заявитель Беларус. гос. технол. ун-т. – № 1067; заявл. 17.12.1993; опубл. 12.06.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 2. – С. 117.

62. Черная, Н. В. Разработка критерия оценки пенообразующей способности гидрофобизирующего вещества при производстве клеевых видов бумаги и картона / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин; Беларус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1994. – 25 с. – Деп. в БелИНТИИП 05.04.1994, № 199423 // Человек и экономика. – 1994. – № 10. – С. 13.

63. Снижение пенообразования при производстве клеевых видов бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.]; Беларус. гос. технол. ун-т. – М., 1992. – 41 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 07.05.1992, № 2871-лб92 // Человек и экономика. – 1992. – № 11. – С. 25.

64. Huches, R. M. Aqueous dispersion of fortified rosin: пат. 504229 Австрия, МКИ С 08 L 93/04, D 21 Н 1/44 / R. M. Huches, H. Warnecke; заявитель Chemical Pty. Ltd. – № 146744367; заявл. 17.11.1975; опубл. 4.10.1979 // Открытия. Изобрет. – 1980. – № 1. – С. 32.

65. Черная, Н. В. Проклеивающие свойства продуктов модификации талловой и живичной канифоли / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – № 2. – С. 88–90.

66. Черная, Н. В. Электролитная коагуляция клеевых канифольных эмульсий / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин, Н. В. Жолнерович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 4. – С. 101–103.

67. Ламоткин, А. И. Исследование гидрофобизирующих свойств разработанной клеевой композиции ТМВС-2Н при нейтральной проклейке бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров; Беларус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1997. – 33 с. – Деп. в БелИФОРМПРОГНОЗ 14.03.1997, № Д214986 // Человек и экономика. – 1997. – № 3. – С. 10.

68. Ламоткин, А. И. Пути повышения качества бумаги и картона при использовании гидрофобизирующих веществ ТМВС / А. И. Ламоткин, В. Л. Колесников, Н. В. Черная, А. А. Комаров, Е. С. Нестерова; Беларус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1994. – 40 с. – Деп. в БелИНТИИП 05.04.1994, № 199422 // Человек и экономика. – 1994. – № 10. – С. 14.

69. Махонин, А. Г. Размол массы и проклейка бумаги / А. Г. Махонин // Бум. пром-сть. – 1972. – № 2. – С. 11–13.
70. Davison, R. W. Electrokinetic effects in papermaking systems: theory and practice / R. W. Davison, R. E. Cates // Pap. Technol. and Ind. – 1975. – Vol. 16, № 2. – P. 107–114.
71. Чижов, Г. И. Новые направления в использовании алюминия в производстве бумаги / Г. И. Чижов // Целлюлоза, бумага и картон: обзорная информация. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. – 48 с.
72. Бодрова, В. М. Влияние электрокинетических свойств клеевых осадков на показатели проклейки бумаги / В. М. Бодрова // Химия и технология целлюлозы: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1980. – Вып 7. – С. 42–46.
73. Махонин, А. Г. Влияние процесса каландрирования на свойства бумаги / А. Г. Махонин // Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1974. – Вып. 2. – С. 41–45.
74. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.
75. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
76. Николаев, А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – М.: Химия, 1979. – 146 с.
77. Meltzer, Y. L. Water-soluble Resins and Polimers / Y. L. Meltzer. – New York: Park Ridge, 1976. – 372 p.
78. Баран, А. А. Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
79. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
80. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, Л. Н. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 374 с.
81. Sandler, Eds. S. R. Polymer Synthesis / Eds. S. R. Sandler, W. Karo. – New York: Academic Press, 1980. – 128 p.
82. Ахмедов, К. С. Водорастворимые полиэлектролиты для бурения / К. С. Ахмедов, И. К. Сатаев. – Ташкент: Фан, 1982. – 166 с.
83. Yocum, R. H. Functional Monomers / R. H. Yocum, E. B. Nyquist. – New York: Marcel Dekker Inc., 1974. – 167 p.
84. Кабанов, В. Н. Полимеризация ионизирующихся мономеров / В. Н. Кабанов, Д. Н. Топчиев. – М.: Наука, 1975. – 224 с.

85. Эфиры ненасыщенных кислот, содержащие аминокруппы в алкоксильном радикале / М. А. Коршунов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 1977. – 80 с.
86. Carпов, А. Macromolecular science / А. Carпов, С. Luca, S. Drugan // Chemistry. – 1985. – Vol. 22, № 5/7. – P. 907–929.
87. Водные растворы полиимидаминэпихлоргидриновых смол: заявка 3822490 ФРГ, МКИ5 С 08 L 77/00. – № 12367823; заявл. 2.07.1988; опубл. 4.01.1990 // Бюл. № 13. – 1991. – С. 26.
88. Катионная терморезактивная смола для повышения влагопрочности бумаги: пат. 3869342 США, Кл. 162-164, D 21 h 3/58, C 08 g 41/04 / T/ Polar. – № 2573684; заявл. 7.06.1973; опубл. 4.03.1975 // Бюл. № 23. – 1975. – С. 35.
89. Гембицкий, П. А. Полиэтиленимин / П. А. Гембицкий, Д. С. Жук. – М.: Наука, 1971. – 204 с.
90. Horn, Н.-Р. Polymeric Amines and Ammonium Salts / Н.-Р. Horn // Ed. J. Goethals. – New York: Pergamon Press, 1980. – P. 333–335.
91. Бектурова, Б. А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Б. А. Бектурова, З. Х. Бакурова. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 248 с.
92. Merle, Y. Polymeric Amines and Ammonium Salts / Y. Merle, L. Merle-Anby, E. P. Selegny. – New York: Pergamon Press, 1980. – P. 113–125.
93. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
94. Совершенствование технологии бумаги / Н. И. Мията [и др.] // Numon Karaku Kaiishi. – 1972. – № 9. – С. 1782–1788.
95. Лапин, В. В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – № 12. – С. 55–63.
96. Лапин, В. В. Некоторые особенности применения полиэтиленимина в бумажной промышленности / В. В. Лапин, В. В. Тесленко, Е. Ф. Штрейс // Новое в технологии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – № 8. – С. 149–152.
97. Рыльская, П. А. Влияние полиакриламида на качественные показатели бумаги и картона / П. А. Рыльская // Бумага и целлюлоза: реферативная информация. – М., 1965. – С. 14–19.
98. Беркута, А. В. Технический полиакриламид и его свойства / А. В. Беркута // Бумага и целлюлоза: реферативная информация. – М., 1965. – С.3–9.

99. Масленкова, Г. Л. Исследование структурообразующих свойств полимеров методом инфракрасной спектроскопии / Г. Л. Масленкова // Коллоидный журн. – 1961. – Т. 23, № 5. – С. 615–620.
100. Лапин, В. В. Полиэтиленимин в производстве бумаги / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, В. В. Тесленко // Бум. пром-сть. – 1972. – № 5. – С. 12–13.
101. Лапин, В. В. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, Ю. А. Эльтенков // Изв. вузов. Лесн. журн. – 1974. – № 3. – С. 124–126.
102. Poschman, F. Polyethylenimine and its using in paper industry / F. Poschman // Pulp and Paper Magazine of Canada. – 1968. – Vol. 69, № 8. – P. 58–64.
103. Wielfinger, H. Output increase and cost reduction by polyethylenimine derivatives / H. Wielfinger, W. Auchorn // Wochenblatt für Papeirfabrikation. – 1968. – Vol. 96, № 7. – P. 201–207.
104. Auchorn, W. Produktions steigerung und Kostensenkung durch Verwendung chemischen Produkte beider Papier und Karton Fabrikation / W. Auchorn // Allgemeine Papier-Rundschau. – 1971. – № 35. – S. 1448–1460.
105. Gaume, G. Beitrage zur Theorie und Praxis der Harzleimung des Papiers / G. Gaume, H. Arledter // Das Papier. – 1955. – Vol. 9, № 1. – S. 7–12.
106. Kenada, D. Studies of adsorption of cationic polyelectrolytes on pulp using streaming current detection / D. Kenada, N. Kindler, F. Meyer // TAPPI. – 1967. – Vol. 50. – P. 7.
107. Mueller, P. H. Tafeln der mathematischen Statistik / P. H. Mueller, P. Neumann, R. Strom. – Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1979. – 124 s.
108. Laube, K. Polyalkylenimine als Paperhilsmittel / K. Laube // Das Papier. – 1968. – № 3. – S. 124–130.
109. Hinsky, V. Dalsyz kusenosti pouzivanim odvodnovacich, flokulachich a retencnich prostvedku / V. Hinsky // Papir a Celulosa. – 1969. – № 10. – S. 265–270.
110. Берлин, А. А. Математическое моделирование флокуляции суспензий полиэлектролитами / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко, И. М. Соломенцева // Коллоидный журн. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 592–597.
111. Jen, Y. Inferactions of polymeric paper additives with rosin sise / Y. Jen, C. H. Clinton // South. – Pulp and Paper Manufacturer, 1965. – Vol. 28, № 2. – P. 50–58.

112. Черная, Н. В. Флокулирующее действие полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – С. 88–91.

113. Жолнерович, Н. В. Сравнительная оценка эффективности действия полиэлектролитов при производстве клееных видов бумаги из макулатуры / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная, Г. М. Горский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2003. – Вып. XI. – С. 40–44.

114. Изучение процесса флокуляции мельштоффа при обработке оборотных и сточных вод полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолой / Ж. В. Бондаренко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2004. – Вып. XII. – С. 122–126.

115. Жолнерович, Н. В. Влияние катионных полиэлектролитов на прочность бумаги из волокнистой суспензии / Н. В. Жолнерович, Г. М. Горский, Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 1. – С. 114–117.

116. Жолнерович, Н. В. Особенности структурообразования волокнистой суспензии в присутствии катионных полиэлектролитов / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 170–172.

117. Черная, Н. В. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии слабоосновного катионного полиэлектролита / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларусі, 2006. – Т. 11, № 3. – С. 76–81.

118. Ламоткина, Н. В. Особенности применения полиэлектролитов при изготовлении бумаги нейтральным способом / Н. В. Ламоткина, Н. В. Черная, Г. М. Горский // Современные технологические процессы получения материалов и изделий из древесины: материалы Всесоюз. науч.-техн. конф., Воронеж, 17–19 сентября 2001 г. – Воронеж, 2001. – С. 188–191.

119. Papp, Z. Finomanyogy es töltőanyag koflokkulanoja-uj lehetösey a toltött papirok gyartasaban / Z. Papp, K. Renner // Papierpar. – 1989. – Vol. 33, № 6. – S. 203–208.

120. Kallmes, O. J. Monito-ring flocculation on he paper machine / O. J. Kallmes, P. Kallmes, B. S. Bishop // TAPPI. – 1994. – Vol. 77, № 7. – P. 194–198.

121. Linolstrom, T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adolition / T. Linolstrom, T. Flonen // Nord. – Pulp and Paper Res. J., 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 142–151.

122. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов / В. В. Тесленко [и др.] // Бум. пром-сть. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

123. Владопрочная бумага для гладких слоев гофрированного картона / Я. Иванова [и др.] // Новости целлюлозно-картонной промышленности. – 1988. – Т. 18, № 3. – С.18–21.

124. Kamutzki, W. Naßfestmitvel hente-morgen / W. Kamutzki, K. Pelzer // Wochenbl. – Papierfabr, 1989. – Vol. 117, № 11. – S. 499–500.

125. Weigl, Z. Möglichkeiten zur Verbesserung our Trocken Naßfestigkeit im neutralen pH-wert-Bereich / Z. Weigl, M. Corous-Tolle // Wochenbl. – Papierfabr, 1988. – Vol. 118, № 16. – S. 649–650.

126. Способ приготовления бумажной массы: а. с. 1404564 СССР, МКИ4 D 21 D 3/00 / В. П. Ступак, Ю. А. Крылатов, Б. К. Мадеев, Н. И. Быстров; Россия. – № 2573684; заявл. 29.12.1986; опубл. 23.06.1988 // Бюл. № 23. – 1988. – С. 35.

127. Ackel, Ch. S. System and method for treating hulp water: пат. 4738750 США, МКИ4 D 21 C 11/00; C 02 F 9/00 / Ch. S. Ackel; заявитель Stone Container Corp. – № 33567821; заявл. 10.02.1996; опубл. 19.04.1998 // Открытия. Изобрет. – 1999. – № 2. – С. 26.

128. Verfahren Zur fursbelling von Paper Pappe und Karton: заявка 3620065 ФРГ, МКИ D 21 H 3/58, D 21 H 3/82 / L. Friedrich [и др.]. – № 23478901; заявл. 14.06.1986; опубл. 17.12.1987 // Открытия. Изобрет. – 1988. – № 4. – С. 17.

129. Stickstoffhaltage, Waserlösliche Verbinolungen: заявка 3708344 ФРГ, МКИ C 08 D 59/14 / В. Nenning [и др.]; Bayer AG. – № 34789243; заявл. 17.03.1987; опубл. 29.09.1988 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 2. – С. 23.

130. Maslanka, W. W. Paper products containing wet strengh resins: пат. 4708772 США, МКИ D 21 H 3/58, НКИ 162/164.3 / W. W. Maslanka. – № 78465792; заявл. 15.06.1986; опубл. 24.11.1987 // Открытия. Изобрет. – 1988. – № 6. – С. 13.

131. Laobo, Z. Jambunatatirea rezistentei in state umeola a hirtiler / Z. Laobo, R. Mateesen // Celul. – Si Hirt., 1987. – Vol. 36, № 4. – S. 174–176.

132. Пузырев, С. А. Применение катионных флокулянтов в производстве бумаги / С. А. Пузырев, О. В. Воробьев, Е. В. Седова // Новые технические виды бумаги и картона. – Л., 1987. – С. 22–27.

133. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов в производстве бумаги / В. В. Тесленко [и др.] // Бум. пром-сть. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

134. Способ повышения прочности бумаги: заявка 62-45794 Япония, МКИ D 21 D 21 H 3/28. – № 6728954; заявл. 26.08.1985; опубл. 27.02.1987 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1988. – № 1. – С. 14.

135. Harvey, R. D. Preparation of filler compositions for paper: пат. 4799964 США, МКИ4 С 04 В 14/00 / R. D. Harvey, R. E. Kum – № 7839012; заявл. 29.04.1987; опубл. 24.01.1989 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1990. – № 4. – С. 164.

136. Raven, V. Retentionsmittel, Sixiermittel, Naßfestmittel / V. Raven // Wochenbl. – Papierfabr, 1987. – Vol. 115, № 19. – S. 873–875.

137. Способ повышения удержания наполнителя при изготовлении бумаги нейтральным способом: заявка 61-194299 Япония, МКИ D 21 H 3/78, D 21 H 3/88. – Заявл. 21.02.1985; опубл. 28.08.1986.

138. Hernanouz, L. Traka en la inolustria oul papel impesion (escritura) / L. Hernanouz, J. Sanchez // Ind. – Quim. (esp.), 1991. – Vol. 23, № 262. – S. 181–185.

139. Способ изготовления впитывающей бумаги: а. с. 1370166 СССР, МКИ4 D 21 D 3/00, D 21 H 3 / Е. М. Немчинова [и др.]. – № 2897635; заявл. 15.08.1986; опубл. 14.10.1988 // Бюл. изобрет. – 1988. – № 4. – С. 23.

140. Емнило, Г. Л. Проклейка бумаги в слабощелочной среде с использованием сульфата алюминия в качестве коагулянта / Г. Л. Емнило, Г. И. Чижов // Изв. вузов. Лесн. журн. – 1993. – № 5–6. – С. 158–163, 205–209.

141. Water resistant composition and heat-sensibilized recording sheet containing the same: пат. 4708947 США, МКИ В 41 М 5/18, НКИ 503/209 / U. Marugama, Z. Ono, U. Kohno, F. Yamachi, T. Okada. – № 5427854; заявл. 2.01.1986; опубл. 24.11.1987 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1989. – № 2. – С. 16.

142. Опыт применения полиакриламида на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1965. – 27 с.

143. Papp, Z. Finomanyogy os töltőanyag koflokkulauojaus lehetösey a toltött papizok gyartasaban / Z. Papp, K. Renner // Papierpar. – 1989. – Vol. 33, № 6. – S. 203–208.

144. Способ приготовления бумажной массы: а. с. 1404564 СССР, МКИ4 D 21 D 3/00 / В. П. Ступак, Ю. А. Крылатов, Б. К. Мадеев,

Н. И. Быстров. – № 3795842; заявл. 29.12.1986; опубл. 23.06.1988 // Бюл. изобрет. – 1988. – № 23.

145. Harvey, R. D. Preparation of filler compositions for paper: пат. 479996 США, МКИ4 С 04 В 14/00 / R. D. Harvey, R. E. Kum. – № 89345765; заявл. 29.04.1987; опубл. 24.01.1989 // Бюл. изобрет. – 1989. – № 12. – С. 56.

146. Способ изготовления нейтральной бумаги: заявка 397996 Япония, МКИ5 D 21 Н 17/67, D 21 Н 17/28. – № 89432654; заявл. 5.09.1989; опубл. 23.04.1991 // Бюл. изобрет. – 1991. – № 10. – С. 32.

147. Способ проклейки бумажной массы при изготовлении технических видов бумаги и картона: а. с. 1806239 СССР, МКИ5 D 21 Н 21/16 / В. И. Зязев, З. С. Гюкарева, Г. И. Моршова, А. И. Жаркевич, В. В. Усов. – № 3987521; заявл. 15.05.1991; опубл. 30.03.1993 // Бюл. изобрет. – 1993. – № 12. – С. 33.

148. Тесленко, В. В. Об использовании полиэтиленimina в бумажном производстве / В. В. Тесленко, В. В. Лапин // Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленimina: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Химия, 1974. – С. 62–68.

149. Никольский, Н. Г. Влияние добавок полиэтиленimina на структурно-механические свойства бумажной массы / Н. Г. Никольский, Г. И. Чижов // Бум. пром-сть. – 1975. – № 5. – С. 6–8.

150. О взаимодействии полиэтиленimina с волокнами целлюлозы / В. В. Лапин [и др.] // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – № 14. – С. 81–86.

151. Никольский, Н. Г. Влияние добавок полиэтиленimina на электрокинетические свойства бумажной массы и показатели качества бумаги / Н. Г. Никольский, Г. И. Чижов // Бум. пром-сть. – 1975. – № 2. – С. 5–8.

152. Штрейс, Е. Ф. Взаимодействие бумажной массы с полиэтилениминим / Е. Ф. Штрейс, В. В. Лапин, В. А. Волков // Исследования в области химии полиэтиленimina и его применение в промышленности: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Химия, 1977. – С. 77–78.

153. О взаимодействии полиэтиленimina с волокнами целлюлозы / В. В. Лапин [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1977. – Т. 50, № 9. – С. 2079–2084.

154. Способ проклейки бумаги в массе: а. с. 711219 СССР, Кл. D 21 D 3/00 D 21 Н 3/00 / Г. И. Чижов [и др.]. – № 67832455; заявл. 20.12.1977; опубл. 28.01.1980 // Бюл. изобрет. – 1980. – № 7. – С. 12.

155. Штрейс, Е. Ф. Влияние молекулярного веса и фракционного состава полиэтиленimina на фильтрацию целлюлозных волокон /

Е. Ф. Штрейс, В. В. Лапин, Ю. А. Эльтенков // Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленimina: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Химия, 1974. – С. 79–87.

156. Flince, B. Mechanism of TiO_2 pigment retention on pulp fiber with polyelectrolytes / B. Flince // Colloids and Surfaces. – 1987. – Vol. 23, № 3. – P. 199–210.

157. Масса для изготовления бумаги: заявка 2739180 ФРГ, Кл. D 21 H 1/00, D 21 H 11/22. – № 4435676; Заявл. 31.08.1977; опубл. 8.03.1979 // Бюл. изобрет. – 1980. – № 5. – С. 8.

158. Валендо, П. Ф. Нейтрально-щелочная проклейка бумаги полиэтиленовыми дисперсиями / П. Ф. Валендо // Изв. вузов. Лесн. журн. – 1987. – № 5. – С. 84–87.

159. Verfahren zur Herstellung von Papier mit Hoher Trockenfestigkeit: заявка 3506832 ФРГ, МКИ D 21 H 3/36 / S. Rfohl [и др.]. – № 87445234; заявл. 27.02.1985; опубл. 28.12.1986 // Бюл. изобрет. – 1987. – № 5. – С. 8.

160. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

161. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

162. Пузырев, С. А. Проклейка бумаги / С. А. Пузырев. – Л.: ЛТА, 1977. – 45 с.

163. Черная, Н. В. Влияние гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов на характер протекания процессов коагуляции ГМК и пептизации образовавшихся коагулятов / Н. В. Черная, В. Л. Колесников // Становление современной науки – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 октября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 2. – С. 39–46.

164. Черная, Н. В. Определение степени агрегирования коагулюмов и размеров коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко // Становление современной науки – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 октября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 2. – С. 31–39.

165. Черная, Н. В. Влияние гидроксосоединений алюминия на пептизирующую способность коагулятов, образовавшихся при коагуляции нейтральных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Новости научной мысли – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 4. – С. 33–43.

166. Черная, Н. В. Технология канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2005. – Т. 10, № 4. – С. 67–71.

167. Способ изготовления кожкартона: пат. 1604 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 11/02, D 21 Н 17/62, D 21 Н 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / В. Л. Колесников, Г. Г. Эмелло, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 1875; заявл. 24.11.1992; опубл. 14.10.1996 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 4. – С. 140.

168. Ламоткин, А. И. Бумажная масса: пат. 1576 Респ. Беларусь, МПК7 D 21Н 11/02, D 21 Н 17/62, D 21 Н 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 92007802; заявл. 24.11.1992; опубл. 14.10.1996 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 4. – С. 133.

169. Ламоткин, А. И. Бумажная масса: пат. 2099458 Российская Федерация, МПК7 D 21 Н 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 92007802; заявл. 24.11.1992; опубл. 20.12.1997 // Гос. реестр изобрет. – 1997. – № 4. – С. 136.

170. Бумажная масса: пат. 2816 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 11/00, 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, В. Л. Колесников; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 970467; заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 4. – С. 112.

171. Бумажная масса: пат. 2124602 Российская Федерация, МПК7 D 21 Н 11/00, 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А. И. Ламоткин, В. Л. Колесников, Н. В. Черная, А. А. Комаров; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 97117790/12; заявл. 14.10.97; опубл. 10.01.1999 // Гос. реестр изобрет. / Бюл. 1. – 1999. – № 1. – С. 78.

172. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. 4908 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 17/62, D 21 Н 21/16, С 09 J 193/04 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, Л. Ф. Шкляр, В. Ф. Неверов, М. С. Метельский, В. Ф. Пунько, А. Е. Кашпай, В. И. Темрук, С. М. Кривоуск; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № 19981022; заявл. 13.11.1998; опубл. 03.09.2002 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2002. – № 1. – С. 128.

173. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. 8538 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 /

Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20040609; заявл. 01.07.2004; опубл. 27.06.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 2. – С. 145.

174. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде в присутствии катионного полиэлектролита: пат. 4674 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 Н 17/00, С 09 J 93/04 / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Н. В. Жолнерович, Ж. В. Бондаренко; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20050058; заявл. 19.01.2005; опубл. 24.03.2007 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 1. – С. 110.

175. Колесников, В. Л. Влияние состава проклеивающей смеси на качество писчей бумаги / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная, С. А. Ерш // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1991. – Вып. 32. – С. 87–93.

176. Колесников, В. Л. Определение соотношения между гомокоагуляцией и гетероадагуляцией дисперсий полимеров в волокнистой массе при проклейке бумаги и картона / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. – М., 1989. – 23 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 08.07.1989, № 2549-89лб // Человек и экономика. – 1989. – № 10. – С. 12.

177. Колесников, В. Л. Коагуляция упрочняющих добавок в производстве бумаги и картона / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2001. – Вып. IX. – С. 32–38.

178. Колесников, В. Л. Упрочнение бумаги смесями гидродисперсий полимеров / В. Л. Колесников, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2002. – Вып. X. – С. 90–94.

179. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов [и др.]; под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 142 с.

180. Фролов, Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 186 с.

181. Цюрупа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии / Н. Н. Цюрупа. – М.: Высш. шк., 1963. – 163 с.

182. Воюцкий, С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 137 с.

183. Малахова, А. Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я. Малахова. – Минск: Высш. шк., 1981. – 304 с.

184. Черная, Н. В. Пептизация осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК / Н. В. Черная, В. Л. Колесников // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. — С. 202–208.

185. Черная, Н. В. Особенности получения и свойства пептизирующихся коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Перспективные разработки науки и техники – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 7. – С. 48–62.

186. Черная, Н. В. Влияние гидроксосоединений алюминия на характер протекающих процессов коагуляции и пептизации / Н. В. Черная // Перспективные разработки науки и техники – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 7. – С. 62–79.

187. Колесников, В. Л. Оптимизация рецептур проклеивающих смесей при производстве клееных видов бумаги и картона / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная, С. А. Ерш, Г. Г. Эмелло, В. И. Лупекин, В. Э. Шульга; Белорус. гос. технол. ун-т. – М., 1991. – 36 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 27.11.1991, № 2775-лб91 // Человек и экономика. – 1992. – № 2. – С. 8.

188. Черная, Н. В. Свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов / Н. В. Черная // Новости научной мысли – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 4. – С. 43–54.

189. Черная, Н. В. Влияние гидроксосоединений алюминия на свойства коагулятов, образовавшихся при коагуляции нейтральных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Наука и инновации – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 декабря 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 9. – С. 45–64.

190. Криворученко, О. П. Комплексообразование соединений алюминия в растворе / О. П. Криворученко, Р. А. Буянов, М. А. Федотов // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тез. докл. II всесоюз. совещания, Ленинград. – Л., 1975. – С. 9.

191. Лепинь, Л. К. Об основных солях алюминия / Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде // Журн. физической химии. – 1953. – Т. 27, вып. 2. – С. 217–233.

192. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 348 с.
193. Мартынов, Г. А. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах / Г. А. Мартынов, В. М. Муллер. – М.: Химия, 1972. – 135 с.
194. Черная, Н. В. Технология обеспечения пептизации осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н. В. Черная // *Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн.* – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2007. – Т. 12, № 21. – С. 70–76.
195. Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
196. Зонтаг, Г. Ш. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Ш. Зонтаг. – Л.: Химия, 1971. – 451 с.
197. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф. Ефремов. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
198. О взаимодействии ионов алюминия с дисперсиями канифоли и таллового пека / В. М. Добросюк [и др.] // *Исследования по использованию достижений химии в ЦБП: сб. тр. ЦНИИБ.* – М.: Лесн. пром-сть, 1979. – № 18. – С. 26–30.
199. Чижов, Г. И. Влияние составов гидроксидов алюминия на их активность по отношению к целлюлозе / Г. И. Чижов, Д. М. Фляте // *Бум. пром-сть.* – 1985. – № 4. – С. 9–11.
200. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 440 с.
201. Крылатов, Ю. А. Материалы для проклейки бумаги и картона / Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – 84 с.
202. Benett, R. W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking / R. W. Benett // *Pap. Trade J.* – 1973. – Vol. 157, № 10. – P. 54–55.
203. Richer, L. Aluminiumsulfat-ein universeller Hilftstoff der Papierherstellung im Lichte der modernen Chemie / L. Richer // *Zellst. und Pap.* – 1980. – Vol. 29, № 3. – S. 103–108.
204. Чижов, Г. И. Новые направления в использовании алюминия в производстве бумаги / Г. И. Чижов // *Целлюлоза, бумага и картон: обзорная информация.* – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. – 121 с.
205. Липатов, Ю. С. Об энергии взаимодействия двух сферических частиц, покрытых адсорбционным слоем макромолекул / Ю. С. Липатов, М. Н. Солтыс, З. М. Яремко // *Коллоидный журн.* – 1977. – Т. 34, № 3. – С. 573–576.

206. Ronge, H. Verfahren zu Herstellung und Verwendung modifizierter Kolophoniumharze: пат. 384841 Австрия, МКИ D 21 Н 3/34 / H. Ronge, E. Prantz, W. Schörkhuber; заявитель Krems Chemie. – № 784594323; заявл. 19.01.1984; опубл. 11.01.1988 // Бюл. изобрет. – 1988. – № 7. – С. 22.

207. Hernádi, S. Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der kolloidalen Komplexeleimungsmittel / S. Hernádi, J. Deme, M. Sümegi // Zellst. und Pap. – 1979. – Vol. 28, № 5. – S. 225–228.

208. Седов, А. В. Проклеивающие вещества на канифольной основе в производстве бумаги и картона / А. В. Седов, Б. Н. Цветков // Бумага и целлюлоза: обзорная информация. – М., 1974. – 34 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 02.03.1974, № 1974 // Человек и экономика, 1974. – № 8. – С. 44.

209. Крылатов, Ю. А. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей / Ю. А. Крылатов, А. К. Страх // Современные проблемы химии и химической промышленности: обзорная информация. – М., 1981. – 53 с. – Деп. в НИИТЭХИМ 04.06.1981, № 19 // Человек и экономика, 1974. – № 8. – С. 44.

210. Башкирцева, З. М. Влияние композиции канифольного клея на проклейку бумаги / З. М. Башкирцева, Р. З. Пен, А. П. Петров // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М., 1973. – № 9. – С. 8–9.

211. Получение бумаги при использовании нейтрального проклеивающего агента: пат. 54-6643 Япония, МКИ 39 В 22, D 21 Н 3/04 / М. Тацуро, А. Акира, С. Масатоси, К. Хидэто, К. Кацухико; заявитель Мицубиси касэй когё, Хамано когё к. к. – № 78345321; заявл. 23.07.1975; опубл. 30.03.1979 // Открытия. Изобрет. – 1980. – № 4. – С. 4.

212. Агент для проклейки бумаги: заявка 56-212394 Япония, МКИ D 21 Н 3/48 / К. Синъитиро, С. Ясухиса, Х. Хиродзи, М. Ясутэру; Сумитомо кагаку когё к. к. – № 9856023; заявл. 25.12.1981; опубл. 18.01.1983 // Открытия. Изобрет. – 1982. – № 1. – С. 14.

213. Состав для проклейки бумажной массы: а. с. 502995 СССР, МКИ D 21 D 3/00, D 21 Н 3/38 / Ю. А. Крылатов, В. А. Волков, Н. И. Лихтман, Е. Г. Полуйко; СССР. – № 45876321; заявл. 28.05.1974; опубл. 6.05.1976 // Открытия. Изобрет. – 1977. – № 7. – С. 27.

214. Yumer, J. Способ получения устойчивых водных дисперсий канифолесодержащего материала: пат. 1524267 Великобритания, МКИ C 08 L 93/00 / J. Yumer, A. Carton. – № 33897546; заявл. 11.12.1976; опубл. 15.04.1979 // Открытия. Изобрет. – 1979 – № 5. – С. 17.

215. Литвинова, Г. Н. Для улучшения проклейки бумаги / Г. Н. Литвинова, А. И. Гребенева, Н. В. Макаровская // Бум. пром-сть. – 1985. – № 4. – С. 16–17.
216. Глазман, Ю. М. Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий / Ю. Г. Глазман, Г. И. Фукс // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 140.
217. Лещинскайте, Г. И. Сравнительные характеристики канифольного омыленного и дисперсионного типов / Г. И. Лещинскайте [и др.] // Бум. пром-сть. – 1990. – № 10. – С. 15–16.
218. Седов, А. В. Проклейка бумаги экстракционной канифолью / А. В. Седов, В. И. Соколова // Целлюлоза, бумага и картон: обзорная информация. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1973. – № 33. – С. 8–9.
219. Александр, В. А. Влияние электрокинетического потенциала волокнистой массы на процессы производства бумаги / В. А. Александр // Бумага и целлюлоза: реферативная информация. – М., 1981. – 17 с.
220. Исаев, Б. П. Некоторые свойства клеев на основе различных модифицированных канифолей / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов, Г. Ф. Ширанков // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М., 1978. – № 16. – С. 16–21.
221. Авдеев, А. Л. Проклейка бумаги укрепленным клеем и осаждение его на волокнах алюминатом натрия / А. Л. Авдеев, В. С. Казакевич // Бум. пром-сть. – 1971. – № 8. – С. 10–11.
222. Крылатов, Ю. А. Новые проклеивающие материалы в целлюлозно-бумажной промышленности / Ю. А. Крылатов, А. Н. Калиманов, М. И. Остащенко. – М.: Лесн. пром-сть, 1979. – 25 с.
223. Casey, J. Pulp and Paper / J. Casey // Chemistry and Chemical Technology. – New York, 1960. – Vol. 2. – P. 1078–1079.
224. Siegel, E. The Esterification Rate of diwasic acid anhyddrides with primaru alsogole at noom temperature / E. Siegel, K. Morgan // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – № 8. – P. 1457–1459.
225. Черная, Н. В. Особенности гидрофобизации бумаги и картона высокосмоляными гидродисперсиями модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2008. – Т. 13, № 1. – С. 77–81.
226. Петров, А. П. Проклейка бумаги и картона / А. П. Петров. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 83 с.
227. Волков, В. А. Ионнообменные свойства клеевых осадков / В. А. Волков, В. И. Юрьев // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – № 12. – С. 65–72.

228. Richter, L. Aluminiumsulfat-ein universeller Hilftoff der Papierherstellung im Lichte der modernen Chemie / L. Richter // Zellst. und Pap., 1980. – Vol. 29, № 3. – S. 103–108.

229. ИК-спектроскопическое исследование канифоли и клеевых осадков на ее основе / В. А. Локуциевский [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1980. – Т. 53, № 6. – С. 1418–1421.

230. Natrick, A. C. Verfahren zur Herstellung von Papierleim: пат. 353094 Австрия, МКИ 55 С 007 D 003/34 / А. С. Natrick; Chemicals Pty. Ltd. – № 67589432; заявл. 3.12.1976; опубл. 25.10.1979 // Открытия. Изобрет. – 1980 – № 9. – С. 7.

231. Рыльская, П. А. Влияние полиакриламида на качественные показатели бумаги и картона / П. А. Рыльская // Бумага и целлюлоза: реферативная информация. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – С. 14–19.

232. Лапин, В. В. Гидрофобность неоднородно модифицированных волокнистых структур / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – № 16. – С. 4–9.

233. Пузырев, С. А. Некоторые вопросы теории и практики проклейки бумаги канифольным клеем / С. А. Пузырев // Бум. пром-сть. – 1978. – № 1. – С. 19–21.

234. Кречетова, С. П. Определение кислотных свойств клеевых осадков методом высокочастотного титрования / С. П. Кречетова, Т. М. Васильева, С. А. Пузырев // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1975. – № 3. – С. 12–13.

235. Черная, Н. В. Коллоидно-химические взаимодействия компонентов при канифольной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 195–201.

236. Пузырев, С. А. О проклейке бумаги усиленным канифольным клеем / С. А. Пузырев, А. В. Седов, Е. Ф. Кузнецова // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1971. – № 59. – С. 90–96.

237. Ламоткин, А. И. Концепция создания рациональной технологии получения и применения новых клеевых составов для гидрофобизации бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Коллоидная химия в решении проблемы охраны окружающей среды: тез. докл. Междунар. конф., Минск, 15–18 марта 1995 г. – Минск, 1995. – С. 87–88.

238. Черная, Н. В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная // Ресурсо- и энергосберегающие

технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. – Минск, 2005. – С. 216–218.

239. Ресурсосберегающая технология применения полиэлектролитов при гидрофобизации бумаги и картона / Н. В. Жолнерович [и др.] // Ресурсо- энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. – Минск, 2005. – С. 239–241.

240. Черная, Н. В. Перспективы производства гидрофобных видов бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов / Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло, А. И. Ламоткин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: тез. докл., Минск, 9–10 ноября 2000 г. – Минск, 2000. – С. 327–329.

241. Разработка и внедрение технологии канифольной проклейки бумаги и картона для решения задач ресурсосбережения / Н. В. Черная [и др.] // Ресурсо- энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. – Минск, 2005. – С. 226–228.

242. Колесников, В. Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2003. – 312 с.

243. Черная, Н. В. Особенности проклейки макулатурной массы в нейтральной среде в присутствии сильноосновного катионного полиэлектролита / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2006. – Т. 11, № 1. – С. 93–96.

244. Ламоткин, А. И. Исследование электрокинетических свойств клеевых композиций и кинетики их электролитной коагуляции / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, Г. Г. Эмелло // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1999. – Вып. VII. – С. 85–89.

245. Ламоткин, А. И. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2000. – Вып. VIII. – С. 185–192.

246. Колесников, В. Л. Кинетика коагуляции синтетических каучуковых латексов в водно-волокнистых суспензиях при производстве бумаги и картона / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 1. – С. 23–26.

247. Адгезионные и реологические свойства клеевых композиций на основе водорастворимых полимеров акриламида / Л. П. Круль [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2005. – Т. 10, № 4. – С. 29–33.

248. Особенности канифольной проклейки в нейтральной среде при производстве многослойного картона из целлюлозы и макулатуры / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 209–211.

249. Ресурсосберегающая технология гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов / Н. В. Черная [и др.] // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: тез. докл., Гродно, 11–13 ноября 2000 г. – Гродно, 2000. – С. 64.

250. Жолнерович, Н. В. Реологическая оценка влияния катионных полиэлектролитов на структурообразование волокнистой суспензии / Н. В. Жолнерович, Г. М. Горский, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2004. – Вып. XII. – С. 97–102.

251. Жолнерович, Н. В. Реологические свойства волокнистой суспензии в присутствии полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы / Н. В. Жолнерович, Г. М. Горский, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2004. – Вып. XII. – С. 103–108.

252. Жолнерович, Н. В. Влияние катионных полиэлектролитов на течение проклеенной волокнистой суспензии и прочность бумаги / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 176–178.

253. Влияние качества канифольного клея на белизну бумаги / Б. П. Исаев [и др.] // Бум. пром-сть. – 1980. – № 6. – С. 14.

254. Башкирцева, З. М. Влияние композиции канифольного клея на проклейку бумаги / З. М. Башкирцева, Р. З. Пен, А. П. Петров // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1973. – № 9. – С. 8–9.

255. Тесленко, В. В. Влияние pH на агрегативную и сорбционную устойчивость смоляного золя / В. В. Тесленко, В. В. Лапин, Ю. А. Крылатов // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – № 14. – С. 91–95.

256. Махонин, А. Г. О некоторых технологических факторах, влияющих на стабильность проклейки бумаги / А. Г. Махонин //

Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1974. – Вып. 2. – С. 35–41.

257. Исаев, Б. П. Влияние гидрофильных свойств клеевых осадков на процесс гидрофобизации бумаги / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов, С. Л. Талмуд // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – № 14. – С. 70–76.

258. Мягченков, В. А. Определение электрокинетического потенциала микрогетерогенных систем по данным седиментационного анализа / В. А. Мягченков, Ф. И. Чуриков, Г. В. Булидорова // Коллоидный журн. – 1977. – Т. 59, № 6. – С. 876–789.

259. Чижов, Г. И. Влияние режима сушки и термообработки на прочность бумаги, содержащей соединения алюминия / Г. И. Чижов, В. М. Холопова, В. В. Хованский // Химия и технология целлюлозы: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – 1979. – Вып. 6. – С. 103–107.

260. Козичи, Т. Химикаты для бумажного производства: настоящее и будущее / Т. Козичи // Камипа гикеси. – 1977. – Т. 31, № 8. – С. 529–537.

261. Такахаси, Й. Клеящие вещества для проклейки бумаги в массе / Й. Такахаси // Гидюцу сирё. – 1979. – № 53. – С. 38–42.

262. Лаптанович, И. В. Производство заменителей канифоли в Японии / И. В. Лаптанович // Лесохимия и подсочка: обзорная информация. – М.: ВПИПИЭИЛеспром, 1979. – № 2. – С. 12–13.

263. Синтетические материалы для проклейки бумаги / В. В. Афанасьева [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 40 с.

264. Иванов, Г. А. Старение бумаги / Г. А. Иванов, Д. М. Фляте. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1971. – 27 с.

265. Завьялова, О. К. Применение бензилбензойных кислот в качестве заменителей канифоли в производстве клееной бумаги / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, М. А. Филатова // Целлюлоза, бумага и картон: обзорная информация. – 1976. – № 1. – С. 3–4.

266. Заменители канифоли для проклейки бумаги и других целей / О. К. Соколова [и др.] // Лесохимия и подсочка: обзорная информация. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1983. – 40 с.

267. Жиганов, В. И. Опыт внедрения заменителей канифоли и новых эффективных канифольных продуктов в различных отраслях народного хозяйства / В. И. Жиганов, Л. Т. Корякина, Е. Е. Щетинина // Рациональное использование материальных ресурсов. – М.: ЦНИИТЭИ, 1982. – № 6. – 15 с.

268. Пузырев, С. А. Нефтеполимерные смолы для проклейки бумаги / С. А. Пузырев, С. П. Кречетова, Е. М. Варшавер. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1979. – 24 с.

269. Стаильский, С. С. Проклеивающие материалы на основе нефтеполимерных смол / С. С. Стаильский, Ю. А. Крылатов. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1986. – 48 с.

270. Лапин, В. В. Стабилизация дисперсий канифоли водорастворимыми солями, сополимерами стирола с малеиновым ангидридом / В. В. Лапин, В. В. Афанасьева // Коллоидный журн. – 1979. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 1187–1189.

271. Волков В. А. Эффективные добавки в бумажную массу / В. А. Волков, Ю. А. Крылатов, В. В. Афанасьева // Бум. пром-сть. – 1976. – № 6. – С. 6–7.

272. Полуйко, Е. Г. Синтетический проклеивающий агент для бумажного производства / Е. Г. Полуйко, В. В. Афанасьева, В. А. Волков // Гидролизная и лесохим. пром-сть. – 1975. – № 8. – С. 9–11.

273. Пшеничников, В. С. Регулирование свойств бумаги введением в состав высокомолекулярных соединений / В. С. Пшеничников, В. А. Волков, Д. А. Татиев // Полиграфия. – 1977. – № 1. – С. 23–31.

274. Волков, В. А. Влияние проклеивающих материалов на белизну бумаги / В. А. Волков, Л. И. Чекунина // Бум. пром-сть. – 1977. – № 8. – С. 20–22.

275. Проклейка бумаги димерами алкилкетенов / Н. П. Перекальский [и др.] // Химия и технология целлюлозы: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1976. – Вып. 12. – С. 224–231.

276. Баринов, П. Г. Синтетические заменители канифоли / П. Г. Баринов, Н. А. Затекин // Бум. пром-сть. – 1968. – № 11. – С. 9.

277. Завьялова, О. К. Структура клеевого осадка ди-(м-ксилил)-пропионовой кислоты – заменителя канифоли / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, Д. М. Фляте // Химия и технология целлюлозы: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1976. – Вып. 4. – С. 23–26.

278. Завьялова, О. К. Применение ди-(м-ксилил)-пропионовой кислоты для проклейки бумаги / О. К. Завьялова, К. С. Шнейдер, В. А. Волков // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М., 1975. – № 35. – С. 6–7.

279. Друганова, Л. А. Глютималь – заменитель канифоли на основе нефтеполимерных смол / Л. А. Друганова, К. И. Кожанова, Е. Г. Полуйко // Сб. тр. ЦНИЛХИ. – Горький, 1978. – Вып. 26. – С. 126–127.

280. Волков, В. А. Влияние проклеивающих материалов на белизну бумаги / В. А. Волков, Л. И. Чекунина // Бум. пром-сть. – 1977. – № 8. – С. 20–22.

281. Колесников, В. Л. Каучуковые латексы как проклеивающие агенты для бумаги и картона / В. Л. Колесников // Изв. вузов. Лесн. журн. – 1977. – № 6. – С. 116–120.

282. Кузнецов, В. А. Получение, свойства, модификация и применение синтетических и искусственных латексов / В. А. Кузнецов // Синтетический каучук. – 1983. – С. 499–523.

283. Чурзина, Н. Н. Влияние хлоропренового латекса на влагопрочность мешочной бумаги / Н. Н. Чурзина // Бум. пром-сть. – 1971. – № 8. – С. 7–8.

284. Исаева, Л. М. Исследование деформационных свойств листовых материалов на целлюлозной основе при сжатии / Л. М. Исаева, В. Л. Половинкин // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – № 5. – С. 75–81.

285. Юшкова, Л. И. Использование латексов в производстве бумаги для гофрирования / Л. И. Юшкова, В. А. Карелкина // Бум. пром-сть. – 1978. – № 11. – С. 23.

286. Варенцов, П. Н. Основные проблемы использования синтетических латексов как проклеивающих веществ / П. Н. Варенцов, Н. Д. Сушкова // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 6. – С. 69–74.

287. Колесников, В. Л. Оптимальное управление процессом латексной проклейки бумаги в массе с использованием коллоидно-химического регулятора / В. Л. Колесников, В. С. Малыгин // Изв. вузов. Лесн. журн. – 1978. – № 1. – С. 110–113.

288. Колесников, В. Л. Электрокинетические свойства латексных смесей для проклейки в массе бумаги и картона / В. Л. Колесников, П. Ф. Мызникова, Д. У. Товстошкурова // Общая и прикладная химия. – 1982. – № 4. – С. 178–183.

289. Исаев, Б. П. Некоторые свойства клеев на основе различных модифицированных канифолей / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов, Г. Ф. Ширенков // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – № 16. – С. 16–21.

290. Вьюков, И. Е. Математические модели и управление технологическими процессами целлюлозно-бумажной промышленности / И. Е. Вьюков, И. Ф. Зорин, В. П. Петров. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 322 с.

291. Башкирцева, З. М. Влияние состава смоляных кислот на проклейку бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бум. пром-сть. – 1974. – № 2. – С. 8–10.

292. Сараева, Л. М. Влияние солей и органических веществ, растворенных в воде, на проклейку бумаги / Л. М. Сараева, С. Н. Иванов // Бум. пром-сть. – 1970. – № 1. – С. 4–5.
293. Гордон, И. В. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод / И. В. Гордон, Н. Б. Манусова, Д. Н. Смирнов. – Л.: Химия, 1977. – 176 с.
294. Седов, А. В. Роль окисления канифоли в производстве клееных видов бумаги / А. В. Седов // Бум. пром-сть. – 1975. – № 8. – С. 11–13.
295. Литвинова, Г. Н. Для улучшения проклейки бумаги / Г. Н. Литвинова, А. И. Гребенева, Н. В. Макаровская // Бум. пром-сть. – 1985. – № 4. – С. 16–17.
296. Бережная, М. И. Накопление в оборотной воде взвешенных веществ при производстве бумаги / М. И. Бережная, Н. Ф. Морозкина // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М., 1974. – № 5. – С. 13–15.
297. Оглобин, Д. П. Повторное использование очищенных сточных вод в цехе очистки промышленных стоков / Д. П. Оглобин // Целлюлоза, бумага и картон: реферативная информация. – М., 1974. – № 3. – С. 5–6.
298. Башкирцева, З. М. Проклеивающая способность кристаллической канифоли / З. М. башкирцева, Р. З. Пен, А. П. Петров // Бум. пром-сть. – 1975. – № 7. – С. 21–22.
299. Смирнов, В. А. Влияние рН и вида соединений алюминия на проклейку бумаги канифольным клеем / В. А. Смирнов // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 16–22.
300. Крылатов, Ю. А. Новый способ регулирования расхода коагулянта при производстве проклеенной бумаги / Ю. А. Крылатов [и др.] // Бум. пром-сть. – 1978. – № 9. – С. 24–25.
301. Лапин, В. В. О взаимодействии полиэтиленimina с волокнами целлюлозы / В. В. Лапин, Б. И. Соколова // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – № 14. – С. 77–78.
302. Колесников, В. Л. Использование оборотных вод в производстве клееных видов бумаги / В. Л. Колесников // Бум. пром-сть. – 1974. – № 10. – С. 8–11.
303. Иванов, С. Н. Современные теории размола / С. Н. Иванов // Бум. пром-сть. – 1967. – № 11. – С. 10–13.
304. Исаев, Б. П. Влияние гидрофильных свойств клеевых осадков на процесс гидрофобизации бумаги / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов,

С. Л. Талмуд // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – С. 70–76.

305. Kaltenbach, J. Zeimungeproblume nach neuren Erkentnissen / J. Kaltenbach // Wiesbailen. – 1960. – S. 200–205.

306. Karopetoff, C. R. M. The Caordinate Role of Alum in the Sizing of Paper / C. R. M. Karopetoff, D. V. Lowe // TAPPI. – 1955. – Vol. 38, № 2. – P. 49–55.

307. Махонин, А. Г. Влияние вида и количества сернокислого алюминия на проклейку бумаги при разной жесткости воды / А. Г. Махонин // Химия и технология бумаги: межвузовский сб. – 1973. – Вып. 1. – С. 24–27.

308. Факторы, влияющие на просвет бумажного листа / С. С. Пузырев [и др.] // Химия и технология бумаги: межвузовский сб. – 1978. – Вып. 6. – С. 116–121.

309. Гурьянов, В. Е. О впитывающей способности проклеенной в массе бумаги / В. Е. Гурьянов, Д. М. Фляте // Исследования в области технологии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1980. – С. 38–43.

310. Ерыхов, Б. П. О чувствительности физико-механических критериев оценки макроструктуры бумаги / Б. П. Ерыхов, Д. М. Фляте // Изв. вузов. Лесн. журн. – Архангельск, 1977. – № 5. – С. 119–124.

311. Лапин, В. В. Влияние $Al_2(SO_4)_3$ на прочность бумаги / В. В. Лапин, Т. В. Самсонова // Бум. пром-сть. – 1984. – № 4. – С. 15–17.

312. Иванов, С. Н. Влияние анионов, присутствующих в бумажной массе, и продуктов гидролиза сульфата алюминия на удержание наполнителей в бумаге / С. Н. Иванов, Н. В. Лядова, В. А. Смирнов // Материалы науч.-техн. конф. ЛТА. – Л.: ЛТА, 1968. – Ч. 2. – С. 73–77.

313. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 695 с.

314. Махонин, А. Г. О некоторых технологических факторах, влияющих на стабильность проклейки бумаги / А. Г. Махонин // Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1974. – Вып. 2. – С. 35–41.

315. Szwarcstajn, E. Zaklejianie i wypelnianie w Srodowiska ohojeetnym i rasadowym / E. Szwarcstajn // Przegląd Paplerniezy. – 1961. – № 8. – P. 225–228.

316. Фляте, Д. М. Влияние некоторых вспомогательных веществ в композиции бумаги на ее старение / Д. М. Фляте, Г. А. Иванов // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 4–9.

317. Тесленко, В. В. Модифицированный полиэтиленмин как флокулянт для бумажной массы / В. В. Тесленко, А. В. Кучменко, В. В. Лапин // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – № 10. – С. 179–184.

318. Колесников, В. Л. Технологическая схема производства технических видов бумаги и картона / В. Л. Колесников, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2002. – Вып. X. – С. 94–100.

319. Гидрофобизирующий состав для клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Итоги НИР: тез. докл. 55-й науч.-техн. конф., Минск, 5–10 февраля 1990 г. – Минск, 1990. – С. 156–157.

320. Гидрофобизация бумаги талловой канифолью, модифицированной высшими спиртами / Н. В. Черная [и др.] // Гидролизная и лесохим. пром-сть. – 1992. – № 5. – С. 15–18.

321. Колесников, В. Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2004. – 274 с.

322. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович. – Минск: БГТУ, 2004. – 532 с.

323. Оборудование целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / В. А. Чичаев [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – Т. 2. – 264 с.

324. Заморуев, Б. М. Использование воды в целлюлозно-бумажном производстве / Б. М. Заморуев. – М.: Лесн. пром-сть, 1969. – 216 с.

325. Создание и применение высокоэффективного клея на основе модифицированной талловой канифоли / А. И. Ламоткин [и др.] // Лес-95: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22–26 февраля 1995 г. – Минск, 1995. – С. 77.

326. Ламоткин, А. И. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии производства и применения клеевого состава для гидрофобизации бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тез. докл. II науч.-техн. конф., Гродно, 10–14 апреля 1996 г. – Гродно, 1996. – С. 209–210.

327. Интенсификация и эколого-экономический анализ биологической очистки сточных вод г. Минска / В. Л. Колесников [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1994. – Вып. II. – С. 88–91.

328. Черная, Н. В. Ресурсосберегающая технология при производстве стабилизированных клеев на канифольной основе и их применение / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Ресурсо- и энергосберегающие

технологии в химической и нефтехимической промышленности: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 октября 1998 г. – Минск, 1998. – С. 151–152.

329. Легоцкий, С. С. Размол бумажной массы / С. С. Легоцкий, Л. Н. Лаптев. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 96 с.

330. Корда, Ж. Размол бумажной массы / Ж. Корда, З. Либнар, Ю. Прокоп. – М.: Лесн. пром-сть, 1967. – 421 с.

331. Гельперин, Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Н. И. Гельперин. – М.: Химия, 1981. – 812 с.

332. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли / Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С. 248–252.

333. Черная, Н. В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, А. И. Ламоткин // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. заочной Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 23–28 ноября 2007 г. – Екатеринбург: УГПИ: УПИ, 2007. – С. 282–285.

334. Влияние фракционного состава волокнистой суспензии на ее бумагообразующие свойства / А. А. Костюкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2008. – Вып. XVI. – С. 288–291.

335. Костюкевич, А. В. Применение промышленного фракционирования для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий / А. В. Костюкевич, Н. В. Черная // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф., Минск, 28–29 мая 2008 г. – Минск: БГТУ, 2008. – С. 80–83.

336. Черная, Н. В. Влияние канифольной проклейки на качество бумаги и картона / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 1. – С. 111–115.

337. Черная, Н. В. Гидрофобизация и упрочнение бумаги и картона, изготовленных из макулатурного сырья / Н. В. Черная, П. А. Чубис // Становление современной науки – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепрпетровск, 16–30 октября 2006 г. – Днепрпетровск, 2006. – Т. 2. – С. 57–60.

338. Черная, Н. В. Материалосберегающая технология производства влагопрочных видов бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, С. А. Ерш, Г. Г. Эмелло; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1990. – 36 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 17.05.1990, № 2614-90лб // Человек и экономика. – 1990. – № 12. – С. 7.

339. Данилова, Д. А. О влиянии белизны каолина на белизну бумаги / Д. А. Данилова, В. В. Лапин, А. Г. Герасимович // Исследования в области технологии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – № 8. – С. 137–140.

340. Швец, Л. В. Исследования каолина Алексеевского месторождения как сырья для бумажной промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Л. В. Швец; ЛТИ ЦБП. – Л., 1977. – 19 с.

341. Каган, М. Р. Влияние наполнителей на пористость бумаги / М. Р. Каган, Д. М. Фляте // Бум. пром-сть. – 1976. – № 8. – С. 10–11.

342. Ткач, Л. Н. Влияние минеральных наполнителей на диэлектрические потери в электроизоляционной бумаге / Л. Н. Ткач, Л. М. Вайсман // Электротехническая промышленность. Электроизоляционные материалы. – М., 1978. – Вып. 8. – 97 с.

343. Колесников, В. Л. Регулирование качества сточных вод при производстве бумаги и картона с латексной проклейкой / В. Л. Колесников, Н. В. Черная // Современные проблемы прогнозирования, контроля и качества водоемов и озонирование: тез. докл. VII Всесоюз. конф., Таллин, 10–13 ноября 1985 г. – Таллин, 1985. – С. 18–19.

344. Колесников, В. Л. Концепция создания и технико-экономическое обоснование бессточной технологии производства клееных видов бумаги и картона / В. Л. Колесников, Н. В. Черная // Итоги НИР: тез. докл. 55-й науч.-техн. конф., Минск, 5–10 февраля 1990 г. – Минск, 1990. – С. 125–126.

345. Трухтенкова, Н. Е. Исследование удержания пигментной двуокиси титана в бумаге / Н. Е. Трухтенкова // Бум. пром-сть. – 1981. – № 12. – С. 15–17.

346. Ресурсосберегающая технология наполнения бумаги для печати / Н. В. Черная [и др.] // Лесной комплекс: перспективы развития: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Брянск, 1–30 ноября, 2007. – Брянск, 2007. – С. 75–80.

347. Чубис, П. А. Влияние карбоната кальция на свойства офсетной бумаги // П. А. Чубис, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С. 258–261.

348. Чубис, П. А. Влияние нейтральной гидродисперсии модифицированной канифоли на технологию наполнения бумаги и картона / П. А. Чубис, Н. В. Черная // Энергосберегающие и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2007. – Минск: Геопринт, 2007. – С. 297–301.

349. Чубис, П. А. Удержание наполнителей в структуре клееных видов бумаги и картона в зависимости от условий процесса размола волокнистой массы / П. А. Чубис, Н. В. Черная // Научное пространство

Европы – 2008: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., София, 15–30 апреля 2008 г. – София: БялГРАД – БГ, 2008. – Т. 22: Химия и химическая технология. – С. 24–28.

350. Чубис, П. А. Наполнение бумаги и картона при проклейке гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции / П. А. Чубис, Н. В. Черная // Научное творчество молодежи – Лесному комплексу России: материалы III всероссийской науч.-техн. конф., Екатеринбург, 12–13 апреля 2007 г. – Екатеринбург, 2007. – Ч. 2. – С. 52–56.

351. Чубис, П. А. Управление процессом наполнения клееных видов бумаги и картона / П. А. Чубис, Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2008. – Вып. XVI. – С. 284–287.

352. Повышение степени удержания наполнителя при производстве клееных видов бумаги / П. А. Чубис [и др.] // Актуальные проблемы лесного комплекса: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-техн. конф., Брянск, 2–6 декабря 2007 г. – Брянск, 2007. – Вып. 20. – С. 145–147.

353. Применение композиционного материала на основе карбонатного отхода в качестве наполнителя для печатных видов бумаги и картона / П. А. Чубис [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф., Минск, 28–29 мая 2008 г. – Минск: БГТУ, 2008. – С. 119–122.

354. Влияние на гидрофобность бумаги дисперсности частиц осадка клея из талловой канифоли, модифицированной высшими жирными спиртами / Н. В. Черная [и др.] // Гидролизная и лесохим. пром-сть. – 1993. – № 2. – С. 9–12.

355. Черная, Н. В. Современные аспекты получения и применения гидрофобизирующих составов для проклейки бумаги и картона / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Е. С. Нестерова; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1995. – 55 с. – Деп. в БелИНТИИП 17.01.1995, № Д19957 // Человек и экономика. – 1995. – № 14. – С. 13.

356. Влияние условий синтеза ТМВС на гидрофобность и прочность бумаги / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1994. – Вып. II. – С. 92–97.

357. Гончарова, И. А. Пигментация бумаги под действием меланинсинтезируемого гриба A. CARBONARIUS K-5 / И. А. Гончарова, Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Микробиология и биотехнология XXI столетия: материалы Междунар. конф., Минск, 22–24 мая 2002 г. – Минск, 2002. – С. 15–18.

358. Исследование растворимости N-замещенных производных малеопимаровой кислоты / А. И. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2004. – Вып. XII. – С. 93–96.

359. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 143–146.

360. Черная, Н. В. Влияние наполнителя на гидрофобность и прочность бумаги, проклеенной в нейтральной среде / Н. В. Черная, П. А. Чубис // Новости научной мысли – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 4. – С. 6–10.

361. Разработка технологии применения гидродисперсий модифицированной канифоли при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная [и др.] // Перспективные разработки науки и техники – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 7. – С. 24–27.

362. Ламоткин, А. И. Разработка рецептуры клеевой композиции ТМВС-2Н для нейтральной проклейки бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1997. – Вып. IV. – С. 102–105.

363. Ресурсосберегающая технология гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии полиэлектролитов / Н. В. Черная [и др.] // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 11–13 ноября 2000 г. – Гродно, 2001. – С. 33–37.

364. Лапин, В. В. Каолин и оптические свойства бумаги / В. В. Лапин, Д. А. Данилова. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 121 с.

365. Черная, Н. В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Н. В. Черная // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. II заочной Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 22–23 мая 2008 г. – Екатеринбург: УГПИ: УПИ, 2008. – С. 287–290.

366. Черная, Н. В. Создание ресурсосберегающей технологии клееных видов бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Н. В. Черная // Научное пространство Европы – 2008: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., София, 15–30 апреля

2008 г. – София: БялГРАД – БГ, 2008. – Т. 22: Химия и химическая технология. – С. 28–34.

367. Получение укрепленных клеев на основе талловой канифоли / Н. В. Черная [и др.] // Химия и использование экстрактивных веществ дерева: тез. докл. III Всесоюз. конф., Горький, 15–16 мая 1990 г. – Горький, 1990. – С. 53–54.

368. Способ наполнения проклеенной бумажной массы: заявка № а 20071178 Респ. Беларусь / Н. В. Черная [и др.]; Белорус. гос. техн. ун-т. – Заявл. 27.09.2007.

369. Влияние режима сушки на свойства проклеенной бумаги / Н. В. Черная [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2001. – Т. 6, № 4. – С. 90–93.

370. Черная, Н. В. Разработка системной математической модели производства бумаги и картона при рациональном использовании оборотного брака / Н. В. Черная, В. Л. Колесников; Белорус. техн. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1988. – 18 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 18.05.1988, № 2183-лб88 // Человек и экономика. – 1988. – № 12. – С. 11.

371. Черная, Н. В. Замена казеина на синтетическое связующее в меловальных составах при производстве мелованной бумаги / Н. В. Черная, Г. С. Гридюшко, А. С. Царенкова, Н. Н. Калинин, В. Ф. Неверов, П. А. Салита; БТИ им. С. М. Кирова. – М., 1987. – 13 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 11.04.1987, № 1895-87лб // Человек и экономика. – 1987. – № 9. – С. 12.

372. Гридюшко, Г. С. Количественное определение содержания натурального каучука в обувном картоне методом пиролитической газожидкостной хроматографии // Г. С. Гридюшко, В. Л. Колесников, Г. Г. Эмелло, Н. В. Черная, Г. А. Гришелева; БТИ им. С. М. Кирова. – М., 1989. – 12 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 10.09.1989, № 2571-89лб // Человек и экономика. – 1990. – № 1. – С. 9.

373. Сополимеры фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и малеинового ангидрида – эфирные добавки в бумажную массу / В. П. Лесняк [и др.] // Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности: материалы Междунар. конф. по орган. химии, Санкт-Петербург, 26–29 июня 2006 г. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 758–759.

374. Направленное изменение свойств специальных видов картона для товаров народного потребления / Г. Г. Эмелло [и др.] // Итоги НИР: тез. докл. 55-й науч.-техн. конф., Минск, 5–10 февраля 1990 г. – Минск, 1990. – С. 141.

375. Применение неионогенных поверхностно-активных веществ для термосенсибилизации гидродисперсий в волокнистых суспензиях / Г. Г. Эмелло [и др.] // Поверхностно-активные вещества и их применение: тез. докл. на VII Всесоюз. конф., Шебекино, 5–8 октября 1992 г. – Шебекино, 1992. – С. 89.

376. Термическая астабилизация гидродисперсий полимеров в водно-волокнистых суспензиях / Г. Г. Эмелло [и др.] // Всесоюз. науч.-техн. конф.: тез. докл., Самара, 11–13 ноября 1992 г. – Самара, 1992. – С. 66.

377. Утилизация кожотходов и макулатуры путем термосенсибилизации гидродисперсий полимеров в волокнистых суспензиях / Г. Г. Эмелло [и др.] // Всесоюз. науч.-техн. конф.: тез. докл., Самара, 11–13 ноября 1992 г. – Самара, 1992. – С. 118.

378. Технология получения картона на базе волокнистых отходов растительного и животного происхождения / Г. Г. Эмелло [и др.] // Лес-95: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22–26 февраля 1995 г. – Минск, 1995. – С. 89.

379. Утилизация кожотходов и макулатуры в производстве картона с помощью термосенсибилизации упрочняющих гидродисперсий полимеров / Г. Г. Эмелло [и др.] // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 24–28 марта 1995 г. – Витебск, 1995. – С. 128–129.

380. Черная, Н. В. Рациональная технологическая схема утилизации оборотного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Комплексное и рациональное использование лесных ресурсов: тез. докл. Всесоюз. науч. конф., Минск, 12–16 октября 1985 г. / Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – Минск, 1985. – С. 308–309.

381. Черная, Н. В. Определение оптимального расхода коагулянта при латексной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1984. – Вып. 25. – С. 68–71.

382. Черная, Н. В. Свойства оборотной брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесн. журн. – Архангельск, 1985. – № 3. – С. 80–84.

383. Черная, Н. В. Влияние оборотного брака бумаги с латексной проклейкой на качество готовой продукции / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1985. – Вып. 26. – С. 15–22.

384. Черная, Н. В. Определение оптимальных условий переработки оборотного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1985. – Вып. 26. – С. 26–32.

385. Черная, Н. В. Особенности роспуска сухого влагопрочного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесн. журн. – Архангельск, 1986. – № 3. – С. 80–84.

386. Черная, Н. В. Влияние механических воздействий на удержание осадка каучука на поверхности волокон при латексной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесн. журн. – Архангельск, 1986. – № 1. – С. 87–91.

387. Черная, Н. В. Влияние условий роспуска оборотного брака бумаги с латексной проклейкой на его бумагообразующие свойства / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1987. – Вып. 28. – С. 45–50.

388. Пропитка латексом бумаги-основы для липкой ленты / В. Л. Колесников [и др.] // Исследования в области технологии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М., 1989. – Вып. 19. – С. 17–20.

389. Определение оптимальных условий роспуска оборотного брака бумаги с латексной проклейкой / Н. В. Черная [и др.] // Химия и технология бумаги: сб. тр. ЛТИ ЦБП. – Л., 1990. – Вып. 31. – С. 75–80.

390. Черная, Н. В. Влияние режимов латексной проклейки в массе при производстве бумаги на свойства образующегося оборотного брака / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко // Изв. вузов. Лесн. журн. – Архангельск, 1991. – № 2. – С. 87–91.

391. Черная, Н. В. Влияние продолжительности роспуска оборотного брака бумаги с латексной проклейкой на прочность бумажного листа / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1985. – 5 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 10.06.1985, № 1529-лб 85 // Человек и экономика. – 1985. – № 14. – С. 17.

392. Черная, Н. В. Технико-экономическое обоснование производства бумаги и картона с латексной проклейкой при рациональном использовании оборотного брака / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1988. – 15 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 14.10.1988, № 2182-лб 88 // Человек и экономика. – 1989. – № 2. – С. 21.

393. Костюкевич, А. В. Ресурсосберегающая технология бумаги для печати с максимальным использованием в ее композиции макулатурного сырья / А. В. Костюкевич, П. А. Чубис, Н. В. Черная // Klíčové aspekty

vêdecké êinnosti: materiály IV mezinárodní vědecko-praktická konf., Praha, 15–31 ledna 2008. – Praha: Education and Science. – S. 55–61.

394. Ресурсосберегающая технология получения обувных картонов на базе волокнистых отходов / Г. Г. Эмелло [и др.] // Лес-2008: материалы 9-й Международ. науч.-техн. Интернет-конф., Брянск, 10 мая – 10 июня 2008 г. – Брянск, 2008. – С. 84–87.

395. Управление качеством листовых материалов путем термосенсибилизации гидродисперсии полимеров / Г. Г. Эмелло [и др.] // Лес-2008: материалы 9-й Международ. науч.-техн. Интернет-конф., Брянск, 10 мая – 10 июня 2008 г. – Брянск, 2008. – С. 92–95.

396. Разработка энергосберегающей технологии клееных видов бумаги и картона / А. В. Костюкевич [и др.] // Научное пространство Европы – 2008: материалы IV Международ. науч.-практ. конф., София, 15–30 апреля 2008 г. – София: БялГРАД – БГ, 2008. – Т. 22: Химия и химическая технология. – С. 34–37.

397. Утилизация отходов кожевенно-обувной промышленности и макулатуры в производстве картона с помощью метода термосенсибилизации гидродисперсий полимеров / Г. Г. Эмелло [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы V Международ. конф., Харьков, 2–3 апреля 2008 г. – Харьков, 2008. – Т. 10. – С. 230–231.

398. Способ флотации глинисто-карбонатных шламов из сильвинитовых руд: а. с. 1851348 СССР, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09 F 1/04 / Е. И. Грушова, Г. С. Гридюшко, А. Е. Поляков, М. В. Тюшнякова, Н. В. Черная, С. А. Волчек, Г. Н. Коржева; Беларус. гос. технол. ун-т. – № 4851348; заявл. 23.10.1991; опубл. 12.10.1992 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1992. – № 14. – С. 18.

399. Черная, Н. В. Комплексная оценка структуры и свойств осадков активного ила, образующихся в процессе электролитной коагуляции при биологической очистке сточных вод / Н. В. Черная, Г. С. Гридюшко, В. Л. Колесников, В. Н. Марцуль; Беларус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1993. – 37 с. – Деп. в БелИНИИНТИ 10.10.1993, № 1058-Б93 // Человек и экономика. – 1994. – № 3. – С. 9.

400. Черная, Н. В. Эффективность коагуляции активного ила различными полиэлектролитами при биологической очистке сточных вод / Н. В. Черная, Г. С. Гридюшко, В. Л. Колесников, В. Н. Марцуль, Т. А. Жарская; Беларус. гос. технол. ун-т. – Минск, 1993. – 82 с. – Деп. в БелИНИИНТИ 10.10.1993, № 1057-Б93 // Человек и экономика. – 1994. – № 3. – С. 10.

401. Черная, Н. В. Снижение загрязненности оборотных и сточных вод при производстве клееных видов бумаги и картона //

Н. В. Черная, А. А. Комаров, А. И. Ламоткин // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 24–28 марта 1995 г. – Витебск, 1995. – С. 81–82.

402. Черная, Н. В. Анализ разработанной технологии повышения экологичности бумажных и картонных предприятий / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7 декабря 2006 г. – Минск, 2006. – С. 252–255.

403. Утилизация кожотходов и макулатуры методом термосенсибилизации гидродисперсий полимеров в волокнистых суспензиях / Г. Г. Эмелло [и др.] // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: материалы съезда, Минск, 24–29 мая 1993 г. – Минск, 1993. – Т. 3. – С. 429–430.

404. Утилизация кожотходов и макулатуры в производстве картона / Г. Г. Эмелло [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы науч.-техн. конф., Гродно, 23–28 марта 1995 г. – Гродно, 1995. – Ч. I. – С. 185–187.

405. Черная, Н. В. Технология переработки оборотного брака бумаги с латексной проклейкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 06.05.86 / Н. В. Черная; Белорус технол. ин-т им. С. М. Кирова. – Л., 1986. – 16 с.

406. Зильберглейт, М. А. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой / М. А. Зильберглейт, В. М. Резников, Н. В. Черная // Химия древесины: сб. тр. – Рига, 1981. – Вып. 2. – С. 40–45.

407. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.

408. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.

409. Формализация выбора волокнистых материалов и полимерных упрочняющих добавок в производстве специальных видов бумаги / В. Л. Колесников [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2001. – Вып. IX. – С. 38–43.

410. Черная, Н. В. Разработка технологии упрочнения клееных видов бумаги и картона, изготовленных из макулатурного сырья / Н. В. Черная, П. А. Чубис // Наука и инновации – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 декабря 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 9. – С. 6–12.

411. Черная, Н. В. Оптимизация композиционного состава бумажной массы при проклейке в нейтральной среде / Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 3. – С. 111–115.
412. Особенности применения волокнистого сырья при производстве клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Техника и технологии: инновации и качество: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Барановичи, 23–24 ноября 2007 г. – Барановичи, 2007. – С. 124–130.
413. Пен, Р. З. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве / Р. З. Пен, Э. М. Менчер. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – 120 с.
414. Четырькин, Е. М. Статистические методы прогнозирования / Е. М. Четырькин. – М.: Статистика, 1977. – 200 с.
415. Пижурин, А. А. Основы моделирования и оптимизации процессов деревообработки / А. А. Пижурин, М. С. Розенблит. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 294 с.
416. Кафаров, В. В. Принципы математического моделирования химико-технологических систем / В. В. Кафаров, В. Л. Петров, В. П. Мешалкин. – М.: Химия, 1974. – 342 с.
417. Костюкевич, А. В. Разработка ресурсосберегающей технологии клееных видов бумаги для печати / А. В. Костюкевич, П. А. Чубис, Н. В. Черная // Актуальные проблемы лесного комплекса: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-техн. конф., Брянск, 2–6 декабря 2007 г. – Брянск, 2007. – Вып. 20. – С. 111–113.
418. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский ун-т, 1982. – 192 с.
419. Колесников, В. Л. Пакет прикладных программ для ЭВМ / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2001. – 74 с.
420. Применение ЭВМ в промышленной экологии: тексты лекций по одноименному курсу для студентов спец. 25.13 / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 1993. – 117 с.
421. Боровиков, В. П. Прогнозирование в системе STATISTICA в среде WINDOWS. Основы теории и интенсивной практики на компьютере: учеб. пособие для вузов / В. П. Боровиков. – М.: Финансы и статистика, 1999. – 382 с.
422. Боровиков, В. П. Популярное введение в программу STATISTICA / В. П. Боровиков. – М.: КомпьютерПресс, 1998. – 266 с.
423. Боровиков, И. П. Статистический анализ и обработка данных в среде WINDOWS / И. П. Боровиков, В. П. Боровиков. – М.: Филинь, 1998. – 600 с.

424. Жолнерович, Н. В. Влияние реологических характеристик волокнистой суспензии на свойства бумаги / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С. 283–286.

425. Жолнерович, Н. В. Исследование прочностных свойств мешочной бумаги / Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная, К. А. Лях // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2008. – Вып. XVI. – С. 280-283.

426. Ламоткин, А. И. Эколого-экономический анализ ресурсосберегающей технологии получения и применения модифицированной талловой канифоли при производстве клееных видов бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы науч.-техн. конф., Гродно, 23–28 марта 1995 г. – Гродно, 1995. – Ч. II. – С. 71–76.

427. Колесников, В. Л. Оптимизация композиционного состава бумаги при использовании синтетических каучуковых латексов различной природы / В. Л. Колесников, Г. С. Гридюшко, Н. В. Черная; Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – М., 1987. – 17 с. – Деп. в ВНИПИЭИЛеспром 11.04.1987, № 1894-87лб // Человек и экономика. – 1987. – № 10. – С. 11.

428. Черная, Н. В. Промышленная проверка и внедрение разработанной технологии канифольной проклейки бумаги в режиме гетероадагуляции на УП «Бумажная фабрика» Гознака / Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, А. И. Ламоткин // Наука и инновации – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 декабря 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 9. – С. 25–37.

429. Опытнo-промышленная выработка укрепленного клея ТМВС-2 на Борисовском АО «Лесохимик» и применение его для гидрофобизации бумаги на бумажной фабрике Гознака РБ / А. И. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1996. – Вып. IV. – С. 45–48.

430. Ламоткин, А. И. Промышленное освоение укрепленного клея ТМВС-2 на бумажной фабрике Гознака РБ / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 1996. – Вып. IV. – С. 92–97.

431. Ламоткин, А. И. Промышленные испытания ресурсосберегающей технологии получения и применения клеевой композиции для гидрофобизации бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров // Новые технологии по переработке и использованию

отходов: тез. докл. I Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 20–21 ноября 1997 г. – Минск, 1997. – С. 72–73.

432. Повышение экономичности бумажной фабрики Гознака Республики Беларусь при производстве бумаги в нейтральной среде / А. А. Губарев [и др.] // Инженерная защита окружающей среды: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 15–18 апреля 1999 г. – М., 1999. – С. 20.

433. Ламоткин, А. И. Разработка импортозамещающих гидрофобизирующих составов для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / А. И. Ламоткин // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 октября 1997 г. – Минск, 1997. – С. 72–74.

434. Промышленные испытания разработанной технологии проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2005. – Т. 10, № 4. – С. 63–66.

435. Черная, Н. В. Промышленная проверка и внедрение разработанной технологии канифольной проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции на ОАО «Картонно-бумажный завод “Альбертин”» / Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, А. И. Ламоткин // Новости научной мысли – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 4. – С. 20–29.

436. Черная, Н. В. Разработка и промышленные испытания импортозамещающей технологии гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде на Слонимском ОАО «Альбертин» / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 октября 1999 г. – Минск, 1999. – С. 357–359.

437. Разработка и освоение технологии проклейки бумаги и картона в ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод “Альбертин”» / А. И. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2007. – Вып. XV. – С. 253–257.

438. Флейшер, В. Л. Разработка рецептуры клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги в нейтральной среде / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 132–136.

439. Флейшер, В. Л. Опытное-промышленное производство высокосмоляного клея с улучшенными проклеивающими свойствами / В. Л. Флейшер [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2005. – Т. 10, № 4. – С. 59–62.

440. Черная, Н. В. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Белорусско-польский науч.-практ. семинар: тез. докл., Минск, 14–16 ноября 2000 г. – Минск, 2000. – С. 183–184.

441. Черная, Н. В. Внедрение на ОАО «Бумажная фабрика “Спартак”» разработанной технологии канифольной проклейки бумаги и картона в присутствии катионного полиэлектролита в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко // Новости научной мысли – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 1–15 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 4. – С. 16–20.

442. Черная, Н. В. Промышленная проверка и внедрение на ОАО «Бумажная фабрика “Герой Труда”» разработанной технологии канифольной проклейки бумаги в кислой и нейтральной средах в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко // Перспективные разработки науки и техники – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 7. – С. 32–37.

443. Промышленные испытания ресурсосберегающей технологии гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде на Добрушской бумажной фабрике / А. И. Ламоткин [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы III науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 июня 1998 г. – Гродно, 1999. – С. 209–212.

444. Черная, Н. В. Разработка ресурсосберегающей технологии при нейтральной проклейке бумаги и картона / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин // Ресурсосберегающие технологии в лесной и деревообрабатывающей промышленности: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 1999 г. – Минск, 1999. – С. 366–358.

445. Черная, Н. В. Промышленные испытания и внедрение на ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат» разработанной технологии канифольной проклейки картона в присутствии катионного полиэлектролита в режиме гетероадагуляции / Н. В. Черная, Ж. В. Бондаренко, А. И. Ламоткин // Перспективные разработки науки и техники – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Днепропетровск, 16–30 ноября 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – Т. 7. – С. 28–32.

Научное издание

Черная Наталья Викторовна

**ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
КЛЕЕННЫХ ВИДОВ
БУМАГИ И КАРТОНА**

Монография

Редактор *В. И. Пунтус*

Верстка *Д. С. Семижен*

Обработка иллюстраций *А. С. Пискун*

Подписано в печать 09.09.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 22,9. Уч.-изд. л. 23,6.
Тираж 100 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.