

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. Л. Флейшер, Н. В. Черная

**МОДИФИЦИРОВАННАЯ
КАНИФОЛЬ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ**

Минск 2019

УДК 665.947.2

Флейшер, В. Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение : монография / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная. – Минск : БГТУ, 2019. – 305 с. – ISBN 978-985-530-779-3.

В монографии впервые изложены теоретические основы и технологические принципы совершенствования современных способов модифицирования смоляных кислот канифоли, широко используемых в различных отраслях промышленности – целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, полиграфической, резинотехнической и др.

Показано, что впервые разработанные два способа (первый – химическое взаимодействие смоляных кислот с моноэтаноламинем, второй – поликонденсация в расплаве) позволяют получать ценные продукты, отличающиеся структурой и физико-химическими свойствами. Установлено, что первый продукт обладает улучшенными гидрофобизирующими свойствами, а второй – одновременно упрочняющими и гидрофобизирующими. Внедрение созданных инновационных продуктов ТМАС-3Н и ПроХим DUO на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь позволит производить высококачественные виды бумаги и картона по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям.

Предназначена для студентов, аспирантов, магистрантов, научных сотрудников учреждений высшего образования и научно-исследовательских институтов, а также специалистов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Табл. 82. Ил. 79. Библиогр. – 198 назв.

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

Р е ц е н з е н т ы :

Клюев А. Ю. доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник
ГНУ «Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»;

Зильберглейт М. А. доктор химических наук,
заведующий лабораторией технологии
неорганических солей ГНУ «Институт
общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

ISBN 978-985-530-779-3 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2019
© Флейшер В. Л., Черная Н. В., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ.....	10
1.1. Общие представления о составе, свойствах и способах переработки живицы.....	10
1.2. Канифоль и ее смоляные кислоты (состав, свойства).....	27
1.2.1. Виды, состав и способы получения канифоли	27
1.2.2. Физико-химические свойства канифоли	29
1.2.3. Смоляные кислоты канифоли.....	30
1.2.4. Производные смоляных кислот как биологически активные соединения.....	40
1.3. Современные способы модифицирования смоляных кислот канифоли	47
1.3.1. Модифицирование смоляных кислот канифоли с участием С=C-связей	48
1.3.2. Модифицирование смоляных кислот канифоли с участием карбоксильной группы	62
1.4. Гидрофобизирующее действие модифицированных смоляных кислот на бумагу и картон	67
1.4.1. Канифольные продукты с гидрофобизирующим действием на бумагу и картон	69
1.4.2. Механизм одновременного упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона	77
Выводы по главе 1.....	80
2. СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОАМИДАМИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ ..	82
2.1. Технология получения новой полиамидной смолы	82
2.1.1. Изучение процесса получения полиамидной смолы с бифункциональными свойствами на основе фумаровой кислоты	84

2.1.2. Условия синтеза полиамидной смолы при замене фумаровой кислоты на другие дикарбоновые кислоты	101
2.1.3. Оценка функциональных (упрочняющих и гидрофобизирующих) свойств полиамидной смолы в зависимости от соотношения исходных компонентов (адипиновой кислоты, диэтилентриамина и канифоли)	110
2.1.4. Технологический режим получения полиамидной смолы с бифункциональными (упрочняющими и гидрофобизирующими) свойствами.....	115
2.1.5. Практические рекомендации получения полиамидной смолы в производственных условиях.....	120
2.1.6. Организация производства и выпуск опытной партии полиамидной смолы на оборудовании ЧУП «Промхимтехнологии»	121
2.2. Применение полиамидной смолы в бумажных массах по ресурсосберегающей и импортозамещающей технологиям....	125
2.2.1. Проблемы одновременного упрочнения и гидрофобизации в технологии бумаги и картона.....	125
2.2.2. Исследование влияния основных технологических факторов на прочность и гидрофобность образцов бумаги и картона, полученных с использованием в их бумажных массах полиамидной смолы.....	129
2.2.3. Оценка стабильности прочности и гидрофобности бумаги и картона, содержащих новую полиамидную смолу	147
2.2.4. Практические рекомендации применения созданной полиамидной смолы для получения бумаги и картона с улучшенными прочностью и гидрофобностью	150
Выводы по главе 2.....	156
3. СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОСМОЛЯНОЙ ГИДРОДИСПЕРСИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ.....	159
3.1. Технология получения высокосмоляной гидродисперсии модифицированной канифоли	159
3.1.1. Состав и свойства модификатора на основе канифоли и моноэтаноламина	159

3.1.2. Разработка состава клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде.....	182
3.1.3. Организация производства и выпуск опытной партии высокосмоляной гидродисперсии модифицированной канифоли на оборудовании ОАО «Лесохимик».....	194
3.2. Применение высокосмоляной гидродисперсии модифицированной канифоли в бумажных массах по ресурсосберегающей и импортозамещающей технологиям	199
Выводы по главе 3.....	201
4. КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОДИСПЕРСИЙ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	203
4.1. Коагуляция гидродисперсий канифоли в присутствии различных форм гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов.....	207
4.2. Влияние форм гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов на пороги медленной и быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли	217
4.2.1. Пороги медленной коагуляции в первой области коагуляции	218
4.2.2. Пороги быстрой коагуляции в первой области коагуляции	220
4.2.3. Пороги медленной коагуляции во второй области коагуляции	223
4.2.4. Пороги быстрой коагуляции во второй области коагуляции	225
4.3. Кинетика коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли в присутствии гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов.....	225
4.4. Степень агрегирования коагулюмов и размеры коагулятов, образовавшихся в первой области быстрой коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли	233
4.5. Особенности коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли в присутствии гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов.....	249

4.5.1. Особенности образования коагулятов в первой и во второй областях коагуляции. Пептизация коагулятов	249
4.5.2. Влияние гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов и рН системы на характер протекания процессов коагуляции и пептизации.....	252
Выводы по главе 4.....	256
5. ВНЕДРЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	257
5.1. Филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои».....	257
5.2. Филиал «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК»	276
5.3. ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»	278
Выводы по главе 5.....	284
ЛИТЕРАТУРА	287

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время канифоль (живичная и талловая) является незаменимой сырьевой базой для получения на ее основе модифицированных продуктов, отличающихся структурой, физико-химическими свойствами, областью применения. Многоотраслевыми потребителями таких продуктов выступают предприятия целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, полиграфической, резинотехнической, химической, электро- и радиотехнической, мебельной, пищевой, строительной, автомобильной, автотракторной и других отраслей промышленности.

Современные способы модифицирования смоляных кислот канифоли основаны на осуществлении процессов этерификации, гидрирования, диспропорционирования, полимеризации и поликонденсации. Высокая реакционная способность смоляных кислот позволяет получать на их основе разнообразные модифицированные продукты. Область применения таких продуктов зависит от их структуры и физико-химических свойств, а также от их влияния на свойства композиционных материалов, к числу которых относятся бумага и картон.

Известные способы модифицирования смоляных кислот свидетельствуют о «нераскрытых» возможностях последних. Особенно заметно это проявляется в продуктах, оказывающих гидрофобизирующее (водоотталкивающее) действие на бумагу и картон. Получение высококачественных их видов, на долю которых приходится более 80% от общего производства в мире, диктует необходимость смещения процесса проклейки из кислой области в нейтральную при одновременной экономии используемых гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита.

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, Прайс и др. 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. Боговяленский, Г. И. Чижов, Н. П. Перекальский, И. Г. Кулиев, Д. В. Тищенко, Г. Д. Харлампович, Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский, В. В. Тесленко и Н. В. Черная.

Нерешенной научной и технической задачей в целлюлозно-бумажной промышленности остается проблема, связанная с повышением гидрофобизирующих свойств гидродисперсий модифицированной канифоли.

Одним из перспективных способов решения этой актуальной задачи является изменение структуры частиц дисперсной фазы модифицированной канифоли за счет изменения вида модификатора и управления процессом химического взаимодействия его со смоляными кислотами при одновременном повышении содержания в полученном продукте свободных смоляных кислот от 5–10 до 40–60% и более. Это направление считается актуальным, так как появляется возможность сместить процесс проклейки бумажных масс из кислой области в нейтральную.

В монографии впервые показано, что замена широко применяемых модифицирующих веществ (малеинового ангидрида, моноэтилцеллозольвмалеината и др.) на новый вид модификатора – моноэтаноламин – позволяет улучшить гидрофобизирующие свойства получаемой гидродисперсии, являющейся не нейтральной, а высокосмоляной и предназначенной для проклейки бумажных масс (целлюлозных и макулатурных) не в кислой, а в нейтральной среде. Такой технологический прием дает возможность уменьшить материальные затраты на проклейку бумажных масс, о чем свидетельствует снижение расходов гидродисперсии и электролита в 1,2–2,0 раза.

Вторым важным новым направлением модифицирования смоляных кислот является, как показано в данной монографии, их поликонденсация в расплаве. Такой технологический прием считается инновационным, поскольку появляется возможность получить продукт с бифункциональными свойствами: упрочняющим (за счет присутствия в структуре макромолекулы диэтилентриамин) и гидрофобизирующим (благодаря наличию в их структуре модифицированных смоляных кислот). Совмещение в одной структуре полимера одновременно двух функциональных

веществ расширяет возможности применения соединений, содержащих смоляные кислоты, модифицированные диэтилентриамином.

Использование на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь новых видов модифицированной канифоли в виде товарных продуктов ТМАС-3Н (первый вид) и ПроХим DUO (второй вид) осуществляется по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям, что имеет важное практическое значение.

Таким образом, высокая реакционная способность смоляных кислот канифоли позволяет получать на их основе множество ценных продуктов, таких как сложные эфиры, аддукты, азотсодержащие производные, резинаты, синтетические смолы, биологически активные соединения и т. д., которые отличаются структурой, физико-химическими свойствами и, следовательно, областью применения (целлюлозно-бумажная, шинная, резинотехническая, лакокрасочная, кабельная промышленности).

1

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

1.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТАВЕ, СВОЙСТВАХ И СПОСОБАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВИЦЫ

В последние десятилетия задача освоения возобновляемых источников углеводородного сырья для производства материалов и химических продуктов различного назначения объясняет повышенный интерес к продуктам лесохимии.

Смола хвойных пород древесины, а также продукт ее переработки – канифоль являются источниками ряда химических веществ, представляющих большой практический интерес. К числу таких веществ относятся смоляные кислоты, составляющие основную часть канифоли (62–90%). В зависимости от способа получения различают три вида канифоли – живичную, экстракционную и талловую. Состав товарных продуктов в основном зависит от вида породы и местности произрастания, а также способа переработки.

На территории стран СНГ в основном произрастают растения рода *Pinaceae*, принадлежащие к четырем родам: *Pinus* (сосна), *Picea* (ель), *Abies* (пихта), *Larix* (лиственница). Наибольшей продуктивностью обладает род *Pinus*, из которого на территории СНГ чаще всего встречается сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) [1].

Живица – натуральная смола, выделяющаяся при подсочке некоторых видов хвойных деревьев. Наибольшее применение имеет сосновая живица.

В Беларуси наиболее пригодна для подсочки сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.). Из сосны добывают около 99% всей

живицы. В небольшом количестве проводят заготовку и других видов живицы.

Терпеноиды живицы представлены моно-, сескви- и дитерпеновыми углеводородами и их кислородсодержащими производными [2]. Основную часть различных видов живицы составляют смеси монотерпеновых углеводородов ($C_{10}H_{16}$) и смеси смоляных (дитерпеновых) кислот ($C_{19}H_{29}COOH$), несколько ниже содержание нейтральных сескви- и дитерпеноидов. По составу терпеноидов и физико-химическим свойствам живицы хвойных пород деревьев отличаются друг от друга [3]. Живица сосновая является основным сырьем для получения канифоли и скипидара. При переработке живицы получают до 70–75% канифоли и 16–20% скипидара. Групповой состав живицы хвойных деревьев, произрастающих на территории стран СНГ, рассмотрен в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Групповой состав живицы хвойных деревьев

Живица	Массовая доля, %			
	Моно-терпеноиды	Сескви- и дитерпеноиды	Дитерпеновые кислоты	Тритерпеновые кислоты
Сосновая	15–20	2–3	73–78	–
Кедровая	15–20	8–10	65–70	–
Еловая	10–18	10–12	60–70	–
Пихтовая	38–40	12–15	23–25	8–16
Лиственничная	10–18	18–20	40–60	–

Исходя из химического состава живица представляет собой раствор смоляных кислот в смеси монотерпенов. В свежей выделенной живице содержится 55–60% дитерпеновых (смоляных) кислот, 38–42% монотерпеновых углеводородов, 2–3% дитерпеноидов.

Дитерпеновые кислоты представляют собой трициклические, ненасыщенные монокарбоновые кислоты.

В живице хвойных пород содержится в основном один и тот же набор смоляных кислот (рис. 1.1): абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая, тетрагидроабиетиновая, но наблюдаются существенные различия в их количественном составе (табл. 1.2).

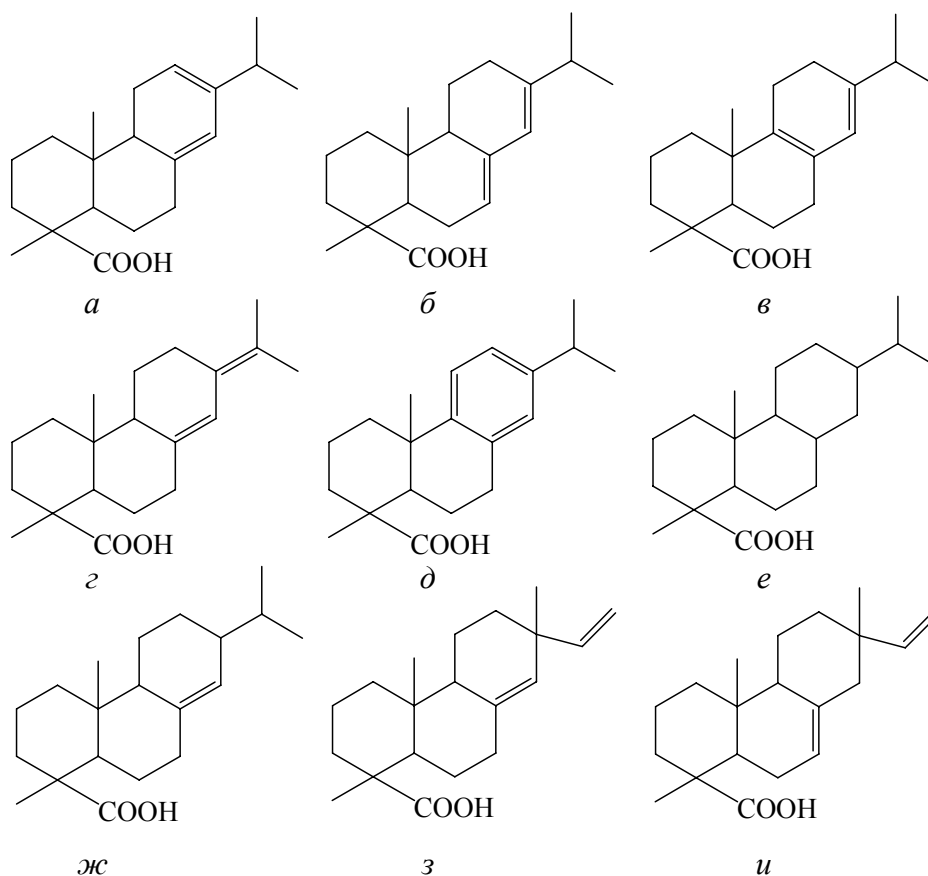


Рис. 1.1. Структурные формулы смоляных кислот живичной канифоли:
а – левопимаровая; *б* – абиетиновая; *в* – палюстровая;
г – неоабиетиновая; *д* – дегидроабиетиновая;
е – тетрагидроабиетиновая; *ж* – дигидроабиетиновая;
з – пимаровая; *и* – изопимаровая

Среди смоляных кислот в живице сосны обыкновенной преобладают кислоты с сопряженными двойными связями: левопимаровая, палюстровая, абиетиновая и неоабиетиновая, на их долю приходится более 80% от массы кислотной части [4]. Общий состав живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) приведен в табл. 1.3.

Смоляные кислоты делят на две группы: группа абиетиновой кислоты, к которой относятся абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая и левопимаровая кислоты, и группа пимаровой кислоты, включающая пимаровую, изопимаровую, сандаракопимаровую кислоты.

Смоляные кислоты группы абиетиновой кислоты легко подвергаются изомеризационным превращениям под воздействием тепла, света и кислотных агентов, легко окисляются на воздухе,

а при температуре выше 200°C в результате процесса диспропорционирования образуется смесь дегидроабиетиновой, дигидроабиетиновой и тетрагидроабиетиновой кислот. Кислоты пимаровой группы в тех же условиях весьма устойчивы. Вышеназванные процессы необходимо учитывать при технологии переработки живицы.

Таблица 1.2

Состав смоляных кислот живицы хвойных пород

Кислота	Массовая доля, %				
	Сосна обыкновенная	Сосна сибирская	Ель европейская	Пихта сибирская	Лиственница сибирская
Абиетиновая	12–17	32	8,9	46–52	11
Дегидроабиетиновая	5–10	5–10	42	8–15	14–15
Изопимаровая	4–8	25–30	12,3	9	6–8
Левопимаровая	27–36	1	26	26	39
Палюстровая	12–17	4			–
Неоабиетиновая	10–14	1,5–4,0	2,7	5–6	4–8
Пимаровая	7–9	Следы	2,6	Следы	2–3
Сандаракимаровая	1–3	Следы	5,4	1	3–14

Таблица 1.3

Химический состав живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в древесине и экстракте

Компонентный состав	Содержание компонентов, %			
	в древесине	в экстракте	в древесине	в экстракте
	заболонь		ядро древесины	
Смоляные кислоты	0,33	10,3	9,4	62,9
Жирные кислоты	1,41	44,5	1,9	12,6
Другие кислоты	0,36	11,4	1,1	7,4
Сложные эфиры	0,71	22,4	0,9	6,3
Фенольные соединения	0,17	5,3	0,6	4,0
Неомыляемые соединения	0,14	6,1	1,0	6,8

В живице сосны сибирской доминирует изопимаровая и абиетиновая кислоты. Кроме того, в составе смоляных веществ сосны сибирской обнаружены лабдан-13-еновые производные, бициклические дитерпеновые оксикислоты: пинусолевая, *изо*-купрессовая и *транс*-циадолевая. Особенностью живицы сосны сибирской

(кедра сибирского) является присутствие в ней ламбертиновой кислоты, которая в живице других видов хвойных не выявлена.

В лиственнице сибирской [5] доминирует левопимаровая и палюстровая кислоты (их совместная доля составляет около 40%), в живице ели сибирской и аянской – дигидроабиетиновая кислота.

Компонентный состав скипидара, полученного из живицы различных хвойных деревьев, практически постоянен [6]. В его состав входят такие монотерпеновые углеводороды, как трициклен, α -пинен, β -пинен, камфен, β -мирцен, 3-карен, лимонен, β -фелландрен, α -терпинен, *n*-цимол, терпинолен (рис. 1.2).

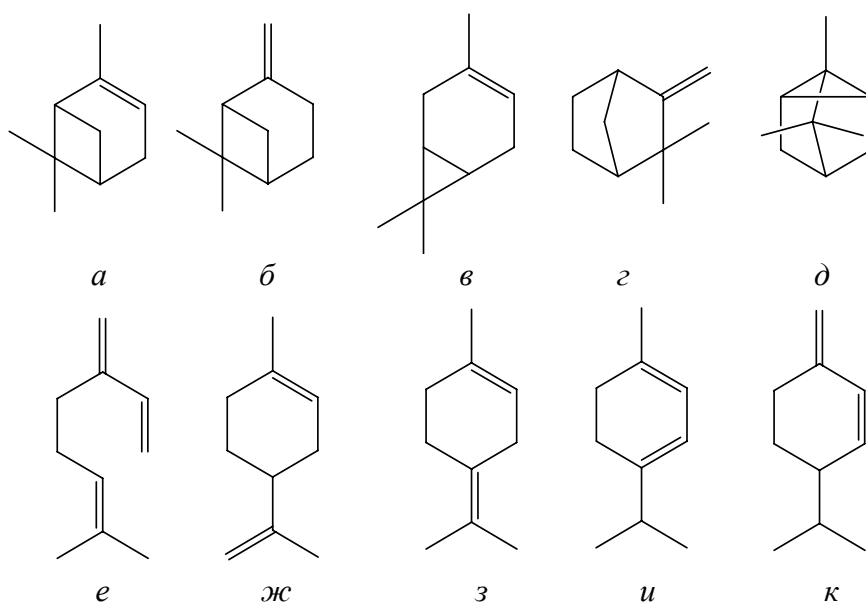


Рис. 1.2. Структурные формулы монотерпенов скипидара:
a – α -пинен; *б* – β -пинен; *в* – 3-карен; *г* – камфен;
д – трициклен; *е* – β -мирцен; *ж* – лимонен; *з* – терпинолен;
и – α -терпинен; *к* – β -фелландрен

Скипидар весьма реакционноспособен: легко окисляется на воздухе, особенно на свету; в присутствии концентрированной азотной кислоты, хромового ангидрида, горючих органических материалов окисляется часто с самовоспламенением; реагирует с озоном, галогенами, галогеноводородами; под действием кислот, особенно при нагревании, быстро изомеризуется и полимеризуется.

Скипидар применяют в промышленности как растворитель лаков, красок и эмалей, а также как сырье для получения многих ценных продуктов (например, камфары, терпинеола, терпингидрата,

соснового масла, политерпеновых и терпенофенольных смол, инсектицидов, душистых веществ; единственный источник пиненов и 3-карена) [7]. Очищенный скипидар – наружное местно-раздражающее, обезболивающее и антисептическое средство. Условно комплексная схема переработки скипидара представлена на рис. 1.3 [8].



Рис. 1.3. Комплексная схема глубокой переработки скипидара

Скипидар живичный является продуктом переработки сосновой живицы. По внешнему виду это легкоподвижная бесцветная или с желтоватым оттенком прозрачная жидкость со специфическим хвойным запахом. Легко смешивается с органическими растворителями, жирами, солями жирных и смоляных кислот, но не смешивается с водой.

По физико-химическим показателям живичный скипидар должен соответствовать требованиям и нормам ГОСТ 1571–82, указанным в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Физико-химические свойства живичного скипидара

Показатель	Норма для сорта		
	высшего	первого	второго
Внешний вид и запах	Прозрачная летучая жидкость с характерным запахом без осадка и воды		
Плотность при 20°C, г/см ³	0,855–0,863		
Показатель преломления n_D^{20}	1,465–1,472	1,465–1,472	1,465–1,475
Объемная доля отгона в пределах температур при давлении 101 325 Па (760 мм рт. ст.), %: – до 155°C	Отсутствует		
– до 170°C, не менее	92	90	80
Массовая доля суммы α - и β -пинена, %, не менее	60	55	50
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,5	0,5	1,0
Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,5	0,5	0,9

Нейтральные дитерпеноиды представляют собой моно-, би-, три- и тетрациклические соединения, содержащие различные функциональные группы (гидроксильные, альдегидные, кетонные и др.).

Доля нейтральных дитерпеноидов в живице сосны обыкновенной составляет 2–5%, в живице кедра сибирского – 8–10% от нелетучей части живицы.

Основными дитерпеноидами являются моноциклические соединения с 14-членным циклом, относящиеся к цембрановому ряду: цембран, цембрэн, изоцембрэн и др. (рис. 1.4).

Они являются физиологически активными соединениями и могут быть использованы в качестве ингибитора роста растений и для синтеза аналогов ювенильного гормона для нужд сельского хозяйства.

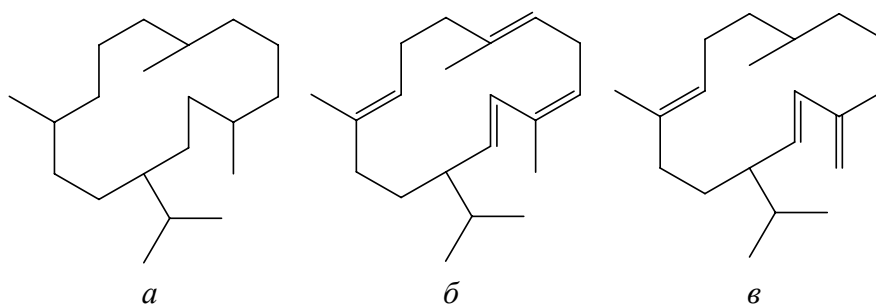


Рис. 1.4. Нейтральные дитерпеноиды цембранового ряда живицы сосны обыкновенной:
a – цембран; *б* – цембрен; *в* – изоцембрен

Для нейтральных дитерпеноидов живицы лиственницы характерны бициклические соединения лабданового типа. В живице лиственницы сибирской найдены эпиманол, лариксол, лариксолацетат и др. Основными компонентами являются эпиманол и эпитулолозол (рис. 1.5).

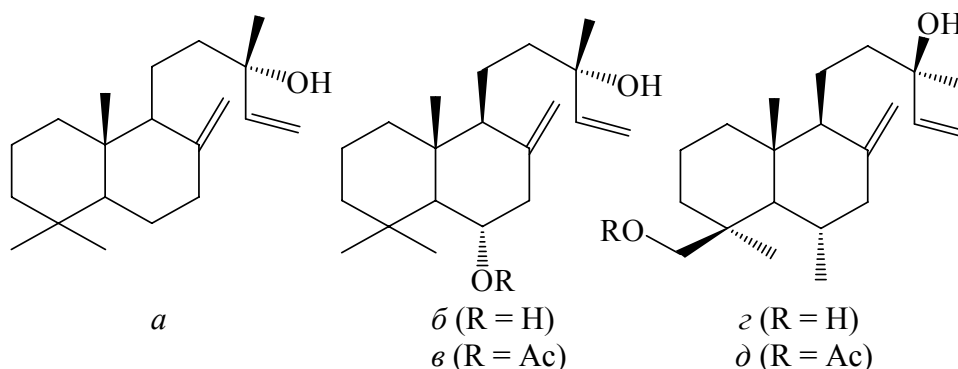


Рис. 1.5. Нейтральные дитерпеноиды живицы лиственницы сибирской:
a – эпиманол; *б* – лариксол; *в* – лариксолацетат; *з* – 13-эпитулолозол;
д – 13-эпитулолозолацетат

Доля дитерпеноидов в живице лиственницы сибирской составляет около 20%. Это обстоятельство делает живицу лиственницы сравнительно недорогим и относительно доступным сырьем для синтеза душистых веществ амбрового типа и получения ценных продуктов, используемых в парфюмерии и косметике, в частности смолы нейтральной лиственничной [5].

В живице пихты сибирской основным нейтральным дитерпеноидом является неоабиенол. Доля нейтральных дитерпеноидов в живице пихты сибирской составляет 12–15%. Среди них преобладают бициклические спирты – *цис*-абиенол, *транс*-абиенол, *цис*-неоабиенол. Найдены также абиетиналь, дитерпеновый кетон и др. (рис. 1.6).

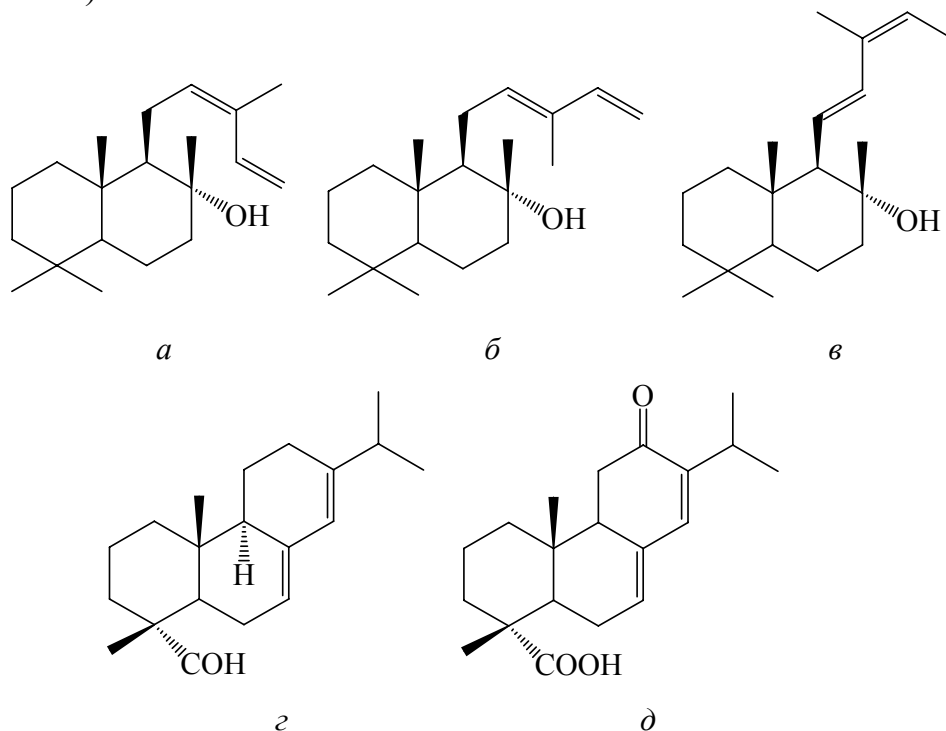


Рис. 1.6. Нейтральные дитерпеноиды живицы пихты сибирской:
a – *цис*-абиенол; *б* – *транс*-абиенол; *в* – *цис*-неоабиенол;
г – абиетиналь; *д* – дитерпеновый кетон

Свежевыделенная из дерева живица представляет собой густую прозрачную жидкость с содержанием скипидара до 35–38%. По мере нахождения на воздухе скипидар испаряется, и живица превращается в белую или желтоватую, а иногда и зеленоватую рыхлую кристаллическую массу. Из-за потери скипидара товарная живица, поступающая на завод, содержит в среднем 11–20% скипидара.

В конце сезона подсочки сборы живицы сокращаются, и она превращается в высохшую серовато-желтую массу с содержанием скипидара 3–5% и сора 6–8%. Такую живицу называют баррасом.

Выход сосновой живицы с одного дерева в среднем составляет 1,5–2,0 кг за сезон. Этот показатель значительно колеблется в

зависимости от климатических условий, возраста эксплуатируемых насаждений, бонитета и других факторов.

Согласно нормам, содержание скипидара в живице и в баррасе должно быть 18 и 7% соответственно, содержание сора в живице и в баррасе – не более 1,5 и 5% соответственно, содержание воды в живице и в баррасе – 5,5 и 6% соответственно. Сор и вода в живице и баррасе являются балластом. Повышенное содержание сора в живице ухудшает цветность канифоли при ее переработке и увеличивает потери смолистых с сором. Кроме того, это приводит к повышению транспортных расходов на перевозку балласта.

В настоящее время заготавливаемая сосновая живица используется в основном для получения канифоли и продуктов ее переработки, которые находят применение во многих отраслях народного хозяйства. Получаемый скипидар зачастую используется как растворитель.

Неоднократно предпринимаемые попытки замены канифоли и ее продуктов синтетическими смолами не привели к практически значимым результатам. В связи с этим отмечается устойчивая тенденция к росту потребности народного хозяйства в высококачественных продуктах на основе канифоли и скипидара.

Интенсивное развитие различных отраслей народного хозяйства Республики Беларусь и возрастающая у них потребность в продукции лесохимической промышленности требуют разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Традиционная схема переработки живицы предполагает ее очистку от примесей с последующим разделением ректификацией на две группы веществ: монотерпеновые углеводороды – скипидар и нелетучий остаток; канифоль – смесь дитерпеновых кислот и нейтральных дитерпеноидов [9].

Невысокая экономическая эффективность получения живицы подсочкой хвойных деревьев явилась одной из основных причин прекращения ее добычи в Республике Беларусь, России, Польше и других странах.

Альтернативным способом получения сосновой живицы считается экстракция хвойного древесного сырья органическими растворителями. Существующая технология получения живичных продуктов путем экстракции древесины традиционными

органическими растворителями (бензином, петролейным эфиром, нефрасом) не позволяет получить высококачественный продукт. Кроме того, применение больших количеств органических растворителей значительно усложняет процесс их рекуперации, делая его трудоемким из-за высокой адсорбционной способности древесины и повышенной степени удержания растворителя.

К перспективным технологическим приемам получения сосновой живицы относится сверхкритическая экстракция (СКЭ) углекислым газом CO_2 , которая входит в число так называемых «зеленых» технологий.

Экстракция природных соединений из растительного сырья способом СКЭ – новый прием. Возможность практического использования углекислого газа CO_2 для экстракции растительного сырья впервые была исследована в 1960 г. [10]. С того времени многие лаборатории в разных странах приобрели оборудование для СКЭ. Наиболее широкое применение она получила при выделении кофеина из плодов кофе и чайного листа, шишек хмеля, а также ароматических компонентов из приправ. В настоящее время способ СКЭ растительного сырья используется во многих странах мира. Этот прием применяется в фармацевтической, парфюмерной и химической промышленности, при переработке угля, нефти и различных продуктов при извлечении из них биологически активных веществ, антиокислителей и жирорастворимых витаминов [11].

В последние годы возросло значение биологически активных соединений, извлекаемых из разных частей дерева, проявляющих антиокислительные и антимикробные свойства [12]. Поэтому экстракция сверхкритической жидкостью оказалась перспективным направлением выделения природных соединений из хвойной древесины.

Большинство исследователей считают [11–20], что способ СКЭ с применением CO_2 может быть использован для удаления смолистых веществ из древесной щепы или опилок перед их пропариванием или другими процессами переработки. Однако сообщения и результаты, полученные в этом направлении, противоречивы.

Установлено, что сверхкритический CO_2 в весовом соотношении с древесиной 1,5 : 1,0 можно использовать для количественной экстракции и выделения смоляных и жирных кислот, а также

монотерпенов из древесины сосны при температуре 40°C и давлении 7,98 МПа [17]. При этом полученные экстрактивные вещества содержат только 30% смоляных кислот, растворимых в петролейном эфире [19].

В работе [20] показано, что при использовании сверхкритического CO₂ выход экстрактивных веществ зависит от размера частиц древесины, и он существенно ниже, чем при экстракции того же материала диэтиловым эфиром. Выход экстрактивных веществ при СКЭ составлял 60% от полученного в случае экстракции сосновой древесины диэтиловым эфиром только при обеспечении высокого давления, достигающего 30 МПа. Для образцов древесины сосны южной выход экстрактивных веществ возрастал с увеличением температуры, тогда как для сосны желтой он, наоборот, уменьшался. Эфирные экстракты обычно характеризовались более высоким содержанием смоляных кислот, а экстракты с применением сверхкритического CO₂ – более высоким содержанием жирных кислот.

Сверхкритический CO₂ является перспективным растворителем для экстракции жирных и смоляных кислот из сосновых древесных опилок (*Pinus sylvestris* L.) [14], которые авторами исследования использовались в качестве модельного материала при изучении СКЭ древесной биомассы. Максимальный выход экстрактивных веществ 77% (смесь жирных и смоляных кислот) был достигнут после 20 мин СКЭ при давлении 25 МПа и температуре 40°C. Авторы также исследовали влияние продолжительности и наличие дополнительно вводимого этанола на выход экстрактивных веществ. Установлено, что выход 97% экстрактивных веществ достигался в присутствии 1% этанола в течение 2 ч, в то время как без добавления этанола выход 92,7% достигался лишь через 8 ч.

Заслуживает внимания тот факт, что удаление смоляных и жирных кислот из сосновых опилок с помощью СКЭ не повлияло на топливную ценность гранулированных опилок (пеллет) [13]. Пеллеты, полученные из проэкстрагированных опилок с пониженным содержанием смоляных и жирных кислот, характеризовались повышенной насыпной плотностью и устойчивостью к истиранию в сравнении с пеллетами, полученными из свежих сосновых опилок. Удаление липофильных соединений также значительно уменьшило потенциальную возможность автоокисления

опилок, тем самым снизив опасность неконтролируемого самовозгорания в процессе их хранения [14].

Сверхкритическую экстракцию CO_2 можно использовать для выделения не только смоляных и жирных кислот, но и фенольных и низкомолекулярных липофильных соединений. Результаты СКЭ *Pinus pinaster* показали, что максимальная концентрация фенольных (80%) и липофильных соединений (49%) в выделенных экстрактивных веществах достигалась соответственно в условиях: 5% этанола при температуре 30°C и давлении 25 МПа и 1% этанола при 50°C и 10 МПа [15].

Кроме этанола в качестве соэкстрагента применение нашел метанол. Авторами работы [9] был исследован процесс выделения из древесины (в виде стружки) *Eucalyptus globus* липидных компонентов с использованием сверхкритического CO_2 с добавлением метанола при давлении в пределах 8–30 МПа и температуре 70°C.

Экстракцию сверхкритическим CO_2 применяли для выделения из коры эфирных масел и биологически активных соединений. Чаще всего экстрагируют кору деревьев из рода *Eucalyptus* по причине содержания в ней ценных тритерпеновых кислот, таких как урсоловая и бетулиновая [16]. Данный способ экстракции также с успехом использовали для получения эфирных масел, например, коричневого с высоким содержанием коричневого альдегида из коры *Cinnamomum zeylanicum* [18], соснового из коры *Pinus brutia* (сосна турецкая), кедрового [12] из древесины *Juniperus virginiana* и др.

В работе [21] была изучена возможность получения сосновой живицы из древесины в виде опилок и в форме монолита с применением чистого CO_2 при давлении менее 50 МПа.

Основные исследования проводились в Отделе сверхкритической экстракции Института новых методов химического синтеза в Пулавах (Польша). В первом А и во втором Б экспериментах использовали опилки сосновой древесины (*Pinus sylvestris* L.), дополнительно просеянные через сито с диаметром отверстий 1,6 мм. Для экстракции в эксперименте В применяли сухую сосновую древесину в форме прямоугольников, вырезанных из заболони и сердцевины. В качестве образцов использовали сосновую древесину (*Pinus sylvestris* L.), привезенную из Беловежской Пущи (Республика Беларусь).

Процесс экстракции в эксперименте А проводили при давлении 50 МПа и температуре 80°C с использованием от 20 до 100 кг CO₂/кг сырья. Двухстадийную сепарацию осуществляли вначале до давления 21 МПа при температуре 50°C, а затем до 5,3 МПа при 27°C. Продолжительность экстракции составляла 240 мин.

В эксперименте Б выполняли одностадийную экстракцию при давлении 30 МПа и температуре 100°C. Остальные параметры были аналогичными. В эксперименте В давление и температура составляли 50 МПа и 100°C соответственно. Удельный расход CO₂ увеличивали от 20 до 100 кг CO₂/кг сырья. Проводили одностадийную сепарацию до давления 5,3 МПа при температуре 27°C. Во всех экспериментах после снятия давления CO₂ был вновь сжат и использован для экстракции в замкнутом контуре.

Исследование химического состава полученного экстракта проведено методом хромато-масс-спектрометрии. Идентификация выполнена по зарегистрированным в ходе анализа масс-спектрам, сравниваемым с имеющимися в библиотеке масс-спектров NIST Mass Spectral Data Base, а также с использованием вычисленных хроматографических индексов удерживания, сравниваемых с имеющимися в собственной базе экспериментальных значений индексов удерживания.

В эксперименте А на первом этапе сепарации получен порошок соломенно-желтого цвета, образованный очень мелкими гранулами без запаха, а на втором этапе выделена вязкая масса с сильным бальзамическим запахом. Специфичный запах продукта, полученного на втором этапе, свидетельствовал о содержании в выделенной субстанции монотерпенов. Весьма интересным оказался эксперимент, заключающийся в нагревании обоих продуктов до температуры выше 100°C. Порошок расплавился, превратившись в прозрачную жидкость, а после охлаждения образовался прозрачный твердый материал светло-желтого цвета. Аналогичный эффект наблюдали и с вязкой массой, которая при нагревании превратилась в однородную жидкость соломенного цвета. В этом случае при нагревании появлялся запах, характерный для запаха живицы. Однако отличием первого продукта было то, что субстанция из порошка была хрупкой и распадалась при сжатии. Этот продукт, по существу, являлся канифолью. Выход экстрактивных веществ составил 24,57%. Масса порошка на первом этапе равнялась 1,5 г от количества всех экстрактивных веществ (табл. 1.5).

Таблица 1.5

**Условия проведения эксперимента и выход
экстрактивных веществ**

Показатель	Эксперимент		
	А	Б	В
Давление экстракции, МПа	50	30	50
Масса сырья, г	150,00	150,00	186,89
Масса сырья после экстракции, г	113,14	125,17	168,16
Суммарная масса экстрактивных веществ, г	36,86	24,83	18,73
В том числе:			
– на первом этапе	1,50	–	–
– на втором этапе	35,36	–	–
Выход экстрактивных веществ, %	24,57	16,55	10,02

В эксперименте Б был получен экстракт вязкой консистенции и с интенсивным бальзамическим запахом, подобным запаху продукта второго этапа эксперимента А. Необходимо обратить внимание на то, что выход продукта был значительно меньше (более 8%), чем в эксперименте А. Следовательно, изменение давления от 30 до 50 МПа оказало существенное влияние на снижение выхода экстрактивных веществ от 36,86 до 24,83 г.

В эксперименте В свойства полученного экстракта были аналогичны свойствам продуктов, полученных на втором этапе эксперимента А и в эксперименте Б. Это была полутекучая вязкая масса с интенсивным живичным запахом. В табл. 1.6 представлен химический состав полученного продукта.

Таблица 1.6

**Состав выделенных экстрактивных веществ
в эксперименте В**

Компоненты	Состав, %
Монотерпены	18,52
В том числе:	
– α-пинен	8,78
– 3-карен	3,74
Сесквитерпены	0,08
Дитерпены	73,70
Смоляные кислоты	56,90
В том числе:	
– изопимаровая кислота	3,13
– пимаровая кислота	9,15

Компоненты	Состав, %
– дегидроабиетиновая кислота	11,70
– абиетиновая кислота	14,10
Ароматические соединения	0,11
Алифатические кислоты	3,56
В том числе олеиновая кислота	1,72
Неидентифицированные соединения	4,03

Из табл. 1.6 видно, что продукт содержал 18,52% монотерпенов (в том числе 8,78% α -пинена и 3,74% 3-карена) и 73,7% дитерпенов, в том числе 56,9% смоляных кислот, в состав которых входили в основном изопимаровая (3,13%), пимаровая (9,15%), дегидроабиетиновая (11,7%) и абиетиновая кислоты (14,1%). На долю других соединений приходилось 7,78%, в том числе 0,08% сесквитерпенов, 0,11% ароматических соединений, 3,56% алифатических кислот и 4,03% неидентифицированных соединений.

Получено, что эффективность экстракции в эксперименте В была значительно меньшей, чем в предшествующих экспериментах А и Б, но все же относительно высокой, поскольку выход экстрактивных веществ составил 10,02% (см. табл. 1.5). Это означает, что использованная сосновая древесина была богата живичными веществами и их содержание было намного больше, чем указывалось в литературных источниках [22].

По результатам проведенных экспериментов можно сделать важный вывод о том, что применение чистого CO_2 (без соэкстрагента) позволяет провести эффективную экстракцию живичных компонентов из сосновой древесины (как в виде опилок, так и в форме монолита). Выход экстрактивных веществ в последнем случае достигает порядка 25%. Подтвердилось сделанное на основании литературных данных предположение о том, что увеличение давления экстракции с 30 до 50 МПа повышает эффективность процесса экстракции. Процесс может быть реализован при температуре выше 80°C. Применение сепарации при давлении 21 МПа дает практическую возможность выделения канифоли в виде порошка. Экстракция монолитной древесины сверхкритическим CO_2 способствует удалению избытка живицы без нарушения ее структуры.

Способ получения живичных продуктов с использованием сверхкритической экстракции диоксидом углерода имеет существенные преимущества по сравнению с традиционным методом при применении органических растворителей. Во-первых, он позволяет получать живицу из сухой сосновой древесины в монолитной или измельченной форме, которая в настоящее время не используется. Во-вторых, процесс не приводит к нарушению структуры древесного сырья, но облагораживает его за счет удаления живицы, что необходимо при производстве древесно-стружечных плит и т. д. В-третьих, в случае монолитной древесины исключается (после проведения экстракции) вытекание живицы из готовой продукции. Такие «натеки» являются недостатком продукции, изготовленной из хвойной древесины. В-четвертых, процесс сверхкритической экстракции CO_2 может проводиться без использования органических соэкстрагентов, поэтому отсутствуют загрязнения окружающей среды.

Экстракция с применением сверхкритического CO_2 дает возможность получать живичные компоненты непосредственно из древесины при минимальных временных затратах. Полученные порошкообразная канифоль и живичный экстракт являются чистыми и, следовательно, высококачественными продуктами. Это связано с тем, что для их получения не использованы высокотемпературные процессы и исключено автоокисление, поскольку процесс проводится только в атмосфере CO_2 . Получение канифоли и скипидара в их традиционном виде может быть осуществлено путем сплавления порошка или отгонки скипидара традиционными способами.

Таким образом, применение СКЭ позволяет устранить главные недостатки традиционного метода получения живицы – невысокое качество продукта и высокую трудоемкость. Однако для практической реализации способа СКЭ требуется дорогостоящая аппаратура, обеспечивающая протекание процесса при высоком давлении. Однако в последнее время, несмотря на технологические трудности, аппаратура для проведения экстракции сверхкритическими жидкостями в промышленных масштабах становится более доступной, а стоимость ее снижается. Введение этого метода в производственную практику позволит получать значительные количества чистых живичных материалов без чрезмерных технологических затрат и угрозы загрязнения лесов.

1.2. КАНИФОЛЬ И ЕЕ СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ (СОСТАВ, СВОЙСТВА)

1.2.1. Виды, состав и способы получения канифоли

Канифоль – хрупкое стекловидное вещество от светло-желтого до коричневого цвета, растворимое в большинстве органических растворителей. Представляет собой смесь различных смоляных кислот и их производных и небольшого количества нейтральных веществ [23].

В зависимости от вида сырьевых источников на лесохимических предприятиях получают следующие виды канифоли: живичную, талловую и экстракционную [24]. Компонентный состав различных видов канифоли приведен в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Компонентный состав различных видов канифоли

Канифоль	Компонентный состав, %			
	Смоляные кислоты	Жирные кислоты	Нейтральные вещества	Окисленные вещества
Живичная сосновая	95,0–97,6	0,4–0,7	2,0–4,0	0,2–0,9
Живичная еловая	71,0–76,5	4,5–6,0	17,5–24,5	0,3–0,9
Талловая	87,6–91,0	4,0–15,0	7,0–16,0	0,6–1,2
Экстракционная сосновая	75,0–83,5	7,0–9,2	5,2–8,0	7,0–9,2

Живичную канифоль получают из живицы, являющейся продуктом подсочного производства [24]. Сосновая живица представлена смесью смоляных кислот (трициклические дитерпеноиды) состава $C_{19}H_{29}COOH$ и монотерпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$. Для еловой живицы характерно повышенное содержание жирных кислот, достигающее 4,5–6,0%.

Производство живичной канифоли занимает одно из ведущих мест в лесохимической промышленности, однако отстает от постоянно возрастающей потребности в ней различными отраслями промышленности.

Талловая канифоль является побочным продуктом сульфатцеллюлозного производства [25]. Ее извлекают из сырого сульфатного мыла, отделяемого от черного щелока при сульфатной варке целлюлозы из хвойных пород древесины (сосны, ели, пихты,

лиственницы). Смоляные кислоты во время сульфатной варки нейтрализуются и переходят в черный щелок в виде растворимых натриевых солей. Часть смоляных кислот во время варки окисляется. В процессе варки целлюлозы в черный щелок переходят жирные кислоты, их эфиры, а также продукты их окисления, которые сначала гидролизуются, а затем нейтрализуются с образованием натриевых солей жирных кислот.

Раствор смолистых веществ в черном щелоке представляет собой коллоидную систему. Под влиянием щелока натриевые соли смоляных и жирных кислот коагулируют и всплывают на поверхность щелока в виде легкого пенистого слоя. При выделении они увлекают нейтральные вещества и некоторую часть других компонентов черного щелока. В результате образуется сырое сульфатное мыло. При производстве тонны целлюлозы образуется 40–100 кг сырого сульфатного мыла, содержащего не менее 45% смоляных и жирных кислот и не более 7% минеральных веществ.

Сырое сульфатное мыло разлагают серной кислотой с выделением соответствующих свободных жирных и смоляных кислот.

Сульфат и бисульфат натрия растворяются в воде, а смоляные и жирные кислоты вместе с нейтральными веществами и продуктами окисления образуют темную маслянистую массу. Последующая дистилляция и ректификация таллового масла позволяет получить талловую канифоль, жирные кислоты и талловый пек.

Химический состав талловой канифоли отличается от состава живичной канифоли. Талловая канифоль содержит в 1,5–2,0 раза меньше левопимаровой и палюстровой кислот, почти в 5 раз меньше неоабиетиновой и дигидроабиетиновой кислот и отличается повышенным содержанием дегидроабиетиновой (в 2,0–3,5 раза) и изопимаровой (в 1,5–2,0 раза), а также жирных кислот. В талловой канифоли, как и в живичной, содержится сопоставимое количество абиетиновой, пимаровой и сандаракопимаровой кислот. Содержание нейтральных веществ в талловой канифоли достигает 7–16%, в то время как в живичной сосновой канифоли на долю этих соединений приходится не более 2–4%.

Сырьем для получения *экстракционной канифоли* является сосновый пневый осмол (ядровая часть пней и корней сосны).

Технология изготовления экстракционной канифоли подробно описана в литературе [2]. Сущность ее получения состоит в последовательном осуществлении следующих основных стадий:

измельчение осмола в щепу, экстракция смолистых веществ из щепы органическими растворителями (бензином), переработка бензиновых растворов с целью извлечения товарных продуктов и регенерация растворителя. Выход канифоли при экстракции достигает в среднем 110–140 кг/т соснового осмола. Конечная стадия получения экстракционной канифоли включает переработку мисцеллы.

Сосновая экстракционная канифоль отличается от живичной повышенным содержанием жирных (в 13–17 раз), дегидроабиетиновой (в 2 раза) и абиетиновой (на 15–18%) кислот и пониженным содержанием (в 10–20 раз) дигидроабиетиновой кислоты. По сравнению с талловой канифолью она содержит в 2 раза больше нейтральных веществ и на 7–9% меньше смоляных кислот.

1.2.2. Физико-химические свойства канифоли

Физико-химические свойства канифоли зависят от способа получения канифоли и определяются ее составом. В состав канифоли входят различные смоляные и жирные кислоты, нейтральные и окисленные вещества. Качественный состав различных видов канифоли представлен в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Качественный состав различных видов канифоли

Соединения	Содержание соединения в канифоли, %		
	живичной сосновой	экстракционной сосновой	талловой
Левопимаровая и палюстровая кислоты	18–26	7–13	7–10
Абиетиновая кислота	32–40	38–47	33–51
Неоабиетиновая кислота	14–16	4–14	0,5–3,0
Дегидроабиетиновая кислота	6–10	13–19	11–34
Дигидроабиетиновая кислота	4–9	0,4–1,0	0,7–0,8
Пимаровая кислота	7–8	6–9	4–10
Изопимаровая кислота	5–8	5–8	6–14
Сандаракопимаровая кислота	До 3	2–3	3–4
Соединения неустановленного строения	0,6–2,0	0,1–0,5	0,5–2,3
Жирные кислоты	0,4–0,7	7–9	4–15
Нейтральные вещества	2–4	5,2–8,0	7–16
Окисленные вещества	0,2–0,9	7,0–9,2	0,6–1,2

Живичная, талловая и экстракционная виды канифоли состоят из смеси изомерных смоляных кислот (85–95%), отличающихся друг от друга структурой, температурой плавления, числом и положением двойных связей.

Физико-химические свойства различных видов канифоли приведены в табл. 1.9. Канифоль хорошо растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, трихлорэтилене, уксусной и жирных кислотах, бензоле, толуоле и бензине. В воде канифоль не растворима, при нагревании частично эмульгируется. Легко окисляется кислородом воздуха, особенно в диспергированном состоянии [24].

Таблица 1.9

Физико-химические свойства канифоли

Канифоль	Кислотное число, мг КОН/г, не менее	Температура размягчения, °С, не менее
Сосновая (ГОСТ 19113–84)	166–169	66–69
Талловая (ГОСТ 14201–83)	154–165	56–60
Экстракционная (ГОСТ 797–55)	150–155	58–57

Поскольку канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных кислот, то физико-химические константы ее имеют групповой характер. Плотность канифоли колеблется в пределах 1070–1085 кг/м³. Теплопроводная способность ее изменяется от 38 020 до 38 426 кДж/кг. Температура самовозгорания канифоли составляет 850°C. Канифоль в обычных условиях нелетуча. Ее перегонку можно вести под глубоким вакуумом или в токе перегретого до 200°C водяного пара. При нагревании канифоли до 300°C происходит ее разложение, сопровождающееся декарбонизацией и дегидратацией смоляных кислот с образованием углеводородов, например абиетина и абиетана.

1.2.3. Смоляные кислоты канифоли

Строение и классификация смоляных кислот. К смоляным кислотам относятся монокарбоновые трициклические дитерпеновые кислоты, имеющие общую формулу C₁₉H_nCOOH ($n = 29, 31, 33, 35$). Эти вещества различаются строением заместителя при атоме углерода C-13, а также количеством и положением двойных связей.

Трициклические дитерпеноиды формально представляют производные пергидрофенантрена различной степени ненасыщенности и принадлежат к одному из двух структурных типов: абиетану (рис. 1.7, *а*) и пимарану (рис. 1.7, *б*).

Кислая часть продуктов первичной переработки живицы – канифоль состоит в основном из смоляных кислот диенового типа (общая формула $C_{19}H_{29}COOH$) с двумя сопряженными $C=C$ -связями в случае ряда абиетана и с изолированными связями в случае пимарана и изопимарана. Последние два типа отличаются друг от друга стереохимической конфигурацией геминально расположенных метильного и винильного заместителей у атома углерода С-13. В некоторых хвойных породах найдены дитерпеновые кислоты иного строения, не соответствующие приведенным общим формулам смоляных кислот, такие как стробовая и др. Нейтральную часть составляют сложные эфиры смоляных кислот, спирты и альдегиды аналогичного строения, а также углеводороды.

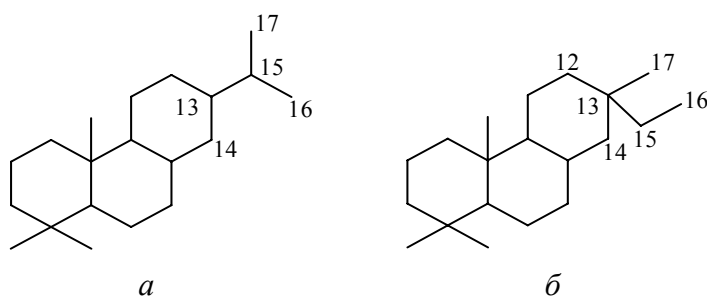


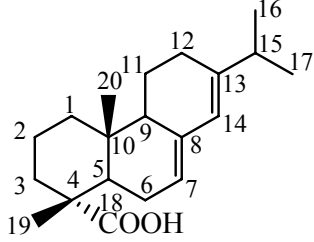
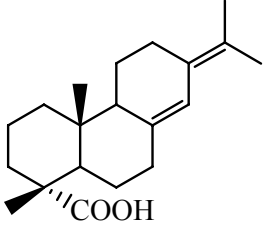
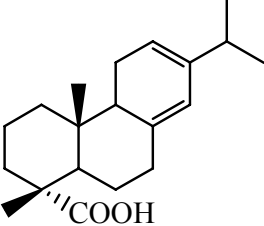
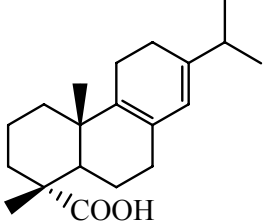
Рис. 1.7. Структура абиетана (*а*) и пимарана (*б*)

В основу номенклатуры смоляных кислот положена нумерация и номенклатура, принятые для стероидных соединений. В названии указываются положения двойных связей и структура образующего типа дитерпена, например, абиетиновая – $\Delta^{7,13(14)}$ -абиетадиен-18-овая (7,8 и 14,13), левопимаровая – $\Delta^{8(14),12}$ -абиетадиен-18-овая (8,14 и 12,13). В последнее время используется упрощенный вариант, согласно которому, например, абиетиновая кислота может быть представлена как 7,13-абиетадиен-18-овая, дегидроабиетиновая – 8,11,13-абиетатриен-18-овая, пимаровая – 8(14),15-пимарадиен-18-овая, изопимаровая – 7(8),15-изопимарадиен-18-овая и сандаракопимаровая – 8(14),15-изопимарадиен-18-овая кислота.

Смоляные кислоты ряда абиетадиена различаются положением двойных связей (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Структура и характеристики смоляных кислот ряда абиетадиена

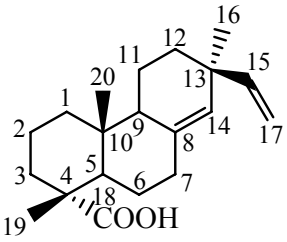
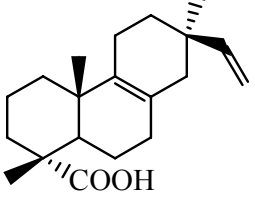
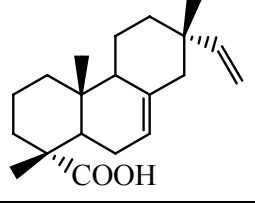
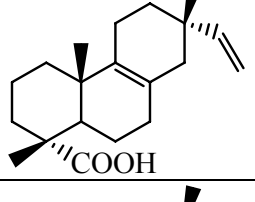
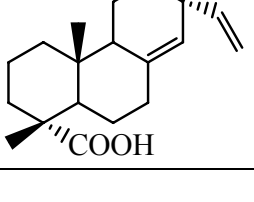
Смоляная кислота	Структурная формула	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$	λ , нм (α , ϵ)
Абиетиновая		171–172	-104,2° (этанол)	241 (85)
		173,0–174,5	-116,7°	
Неоабиетиновая		177,5–179,0	+175°	250–251 (80,5)
Левопимаровая		150–152	-291°	272–273 (19)
		–	-265° (CHCl ₃)	218 (0,8)
		151,5–152,0	-288°	–
Палюстровая		167,5–169,0	+71,4°	265–266 (31)

По конфигурации асимметрического центра при С-13 соединения относят либо к пимаровой, либо к изопимаровой группе, в каждой найдены валентные изомеры, различающиеся по положению трехзамещенной двойной связи ($\Delta^{8,9}$ -изомеры считаются более устойчивыми). Например, левопимаровая кислота при 150–155°С постепенно превращается в абиетиновую (85%), палюстровую (7%) и неоабиетиновую (8%) кислоты, а при 200°С неоабиетиновая и палюстровая кислоты превращаются в абиетиновую кислоту.

Смоляные кислоты ряда пимарана являются изомерами абиетана по строению заместителей при атоме С-13. Они представлены пятью изомерами (табл. 1.11), все обнаружены в растительном сырье.

Таблица 1.11

Структура и характеристики смоляных кислот ряда пимарадиена

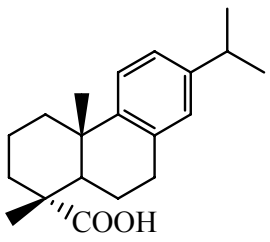
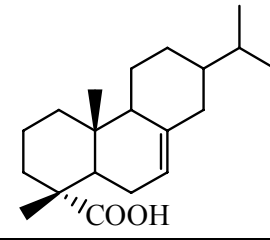
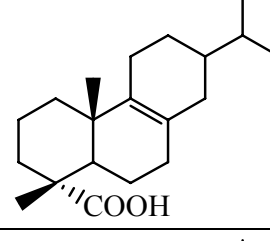
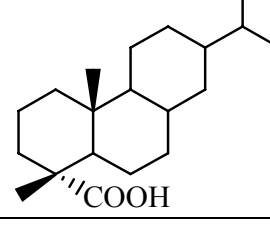
Смоляная кислота	Структурная формула	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$ (этанол)
Пимаровая, $\Delta^{8(14)}$		217–219	+79° (24°С)
		219,1	+82,5° (24°С)
		213–215	+79°
$\Delta^{8,9}$ -Пимаровая		131–132	+70°
		138–140	+70°
Изопимаровая, Δ^7		162–164	0° (24°С)
		162,5–165,0	-8,9°
$\Delta^{8,9}$ -Изопимаровая		219–221	–
Сандаракопимаровая		161	-19°
		173	-19,7°

Циклы смоляных кислот находятся в конформации «кресло», следовательно, «кресло» абиетиновой кислоты самое устойчивое. Для этого ряда абиетана характерно перемещение водорода между

разными молекулами, продуктами таких перемещений являются дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая и тетрагидроабиетиновая кислоты (табл. 1.12).

Таблица 1.12

Структура и характеристики дегидро-, дигидро- и тетрагидрокислот ряда абиетана

Смоляная кислота	Структурная формула	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$ (этанол)
Дегидроабиетиновая, $\Delta^{8,11,13}$ -абиетатриеновая		171,5–172,5	+62° (25°С)
		172–173	+61°
Дигидроабиетиновая, $\Delta^{7(8)}$ -абиетиновая		197,0–197,5	-24,7°
Дигидроабиетиновая, $\Delta^{8(9)}$ -абиетиновая		177	+127,6°
		179–181	+115°
Тетрагидроабиетиновая		185–186	+12,4°
		183–184	+6°
		185,5–186,0	-2,3° (25°С)

При получении товарных видов канифоли происходит значительное снижение содержания левопимаровой кислоты (с 30–35% до менее 1%) при одновременном увеличении количества абиетиновой кислоты. В результате абиетиновая кислота становится главным компонентом живичной канифоли, а дигидро- и дегидроабиетиновая – талловой.

Обнаруженные первыми в живице левопимаровая, пимаровая и изопимаровая кислоты довольно долго считались первичными. Абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты, содержание которых при переработке возрастало, были отнесены к вторичным. К настоящему времени установлено присутствие в живице всех указанных в табл. 1.10–1.12 (см. на с. 32–34) смоляных кислот, которые таким образом могут считаться первичными. По-видимому, правильнее различать природные и синтетические смоляные кислоты (табл. 1.13).

Процессы выделения смоляных кислот в виде канифоли сопровождаются рядом структурных изменений. По этой причине состав канифоли оказывается весьма неоднородным. В ходе переработки (под воздействием повышенных температур, реагентов кислой природы, катализаторов и т. д.) происходят следующие процессы:

- миграция двойных связей (валентная изомерия);
- изменение степени ненасыщенности соединения (гидрирование и дегидрирование);
- перераспределение атомов водорода между молекулами (диспропорционирование);
- миграция метильной группы (1,2-сдвиг);
- реакции, протекающие по типу енового или диенового синтеза (димеризация).

Кислотная группа довольно устойчива, декарбоксилирование имеет место при продолжительном воздействии высоких температур (выше 280°C).

Вследствие эффекта сопряжения двойных связей кислоты абиетинового типа, в особенности левопимаровая, более реакционноспособны, чем кислоты ряда (изо)пимарана. По этой причине кислоты ряда абиетана легко окисляются, полимеризуются и изомеризуются. Последнее свойство – способность к изомеризации – было положено в основу метода выделения препарата абиетиновой кислоты из живицы хвойных пород.

Методы выделения смоляных кислот. Общий подход выделения индивидуальных смоляных кислот из природного сырья основан на различной растворимости солей смоляных кислот [26–28]. Большинство смоляных кислот может быть получено в виде солей при обработке живицы в растворителе подходящим основанием. Очистка солей смоляных кислот производится многократной перекристаллизацией.

**Структура и характеристики синтетических смоляных кислот
ряда абиетана**

Смоляная кислота	Структурная формула	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$
$\Delta^{8,9(11)}$ -Абиетадиеновая		169–171	–76° (24°С)
Дигидроабиетиновая, $\Delta^{5(10),7}$ -9β-метил-10-норабиетадиеновая		159–161	+29° (24°С)
$\Delta^{8,12}$ -Абиетадиеновая		155–156	+55°
$\Delta^{8,13(15)}$ -Абиетадиеновая, метиловый эфир		104–105	+173° (24°С)
$\Delta^{5(10)}$ -9β-Метил-10-норабиетеновая		186–188	+86° (24°С)

Наибольшее практическое значение имеют абиетиновая и дигидроабиетиновая кислоты. Первая считается основным компонентом всех трех видов канифоли, источниками второй являются талловая и диспропорционированная виды канифоли. Получение чистой абиетиновой кислоты включает два этапа. На первом этапе проводят

изомеризацию компонентов канифоли с целью повышения содержания абиединовой кислоты. Изомеризация проходит под воздействием нагревания, а также катализируется кислотами и основаниями.

Как видно из приведенной схемы, первой стадией изомеризации левопимаровой, неоабиединовой и палюстровой кислот в условиях основного катализа (рис. 1.8) является гетеролитический разрыв связи C7–H с отщеплением протона и образованием соответствующих аллильных анионов. Ввиду слабых C–H-кислотных свойств соединений формирование аллильных анионов требует жестких условий и участия реагентов с ярко выраженными основными свойствами.

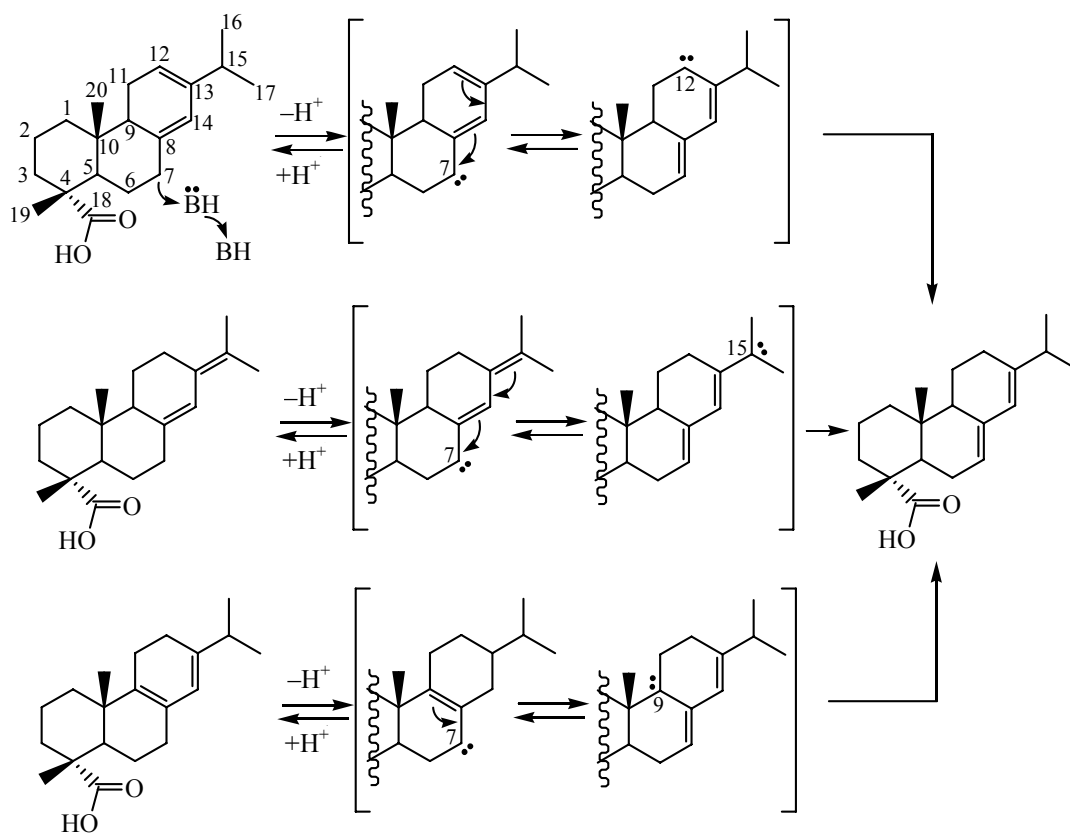


Рис. 1.8. Механизм изомеризации кислот абиединового типа, протекающего в условиях основного катализа

Кислотная изомеризация канифоли (рис. 1.9), протекающая по карбокатионному механизму, широко применяется в препаративной практике для повышения содержания абиединовой кислоты. В качестве катализаторов этого процесса, как правило, используют соляную или уксусную кислоту.

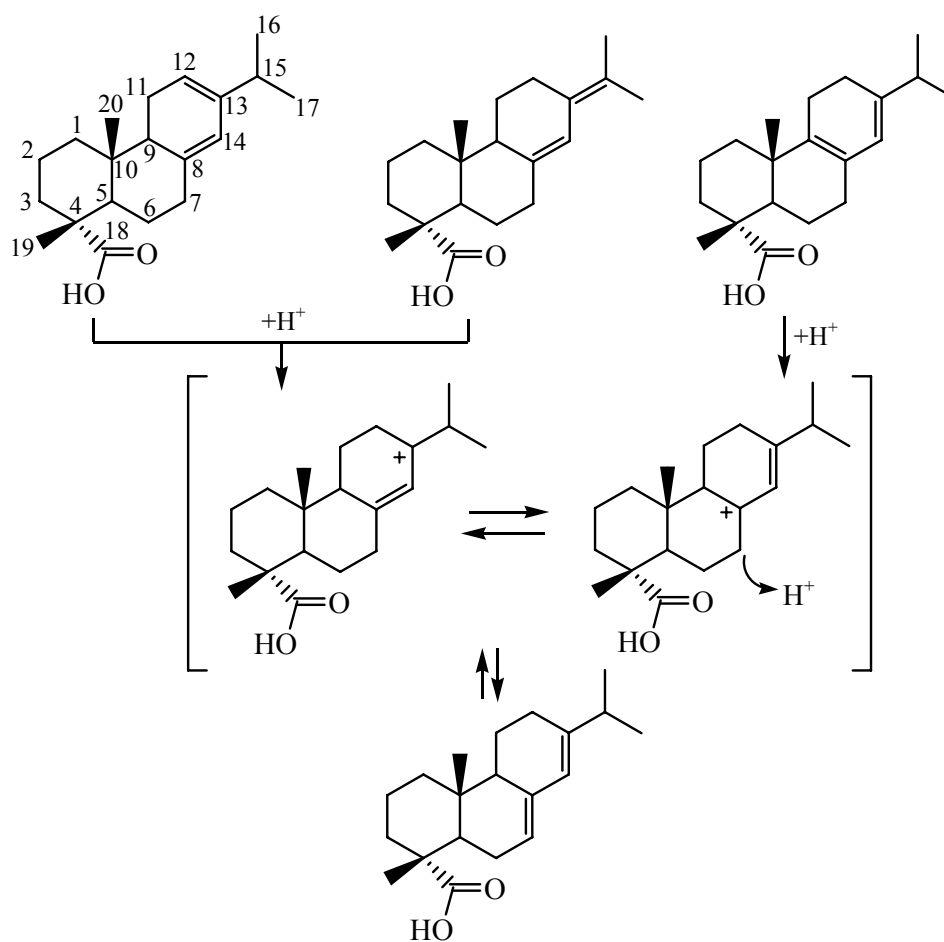


Рис. 1.9. Кислотная изомеризация смоляных кислот канифоли

Легче всего в условиях кислотного катализа изомеризуется левопимаровая кислота, а затем неоабиетиновая и палюстровая.

Очевидными преимуществами кислотной изомеризации являются незначительный расход катализатора (~5% от массы кислоты в случае применения HCl), невысокие температуры процесса (до 100°C) и небольшая продолжительность процесса. Так, при использовании концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора процесс изомеризации протекает при 80°C и завершается через 2 ч.

Выделение абиетиновой кислоты на втором этапе может быть осуществлено несколькими способами, например перекристаллизацией смеси из органических растворителей. Предложенный И. И. Бардышевым метод (табл. 1.14), несмотря на свою простоту, весьма трудоемок, требует значительных количеств растворителей и материалов [29].

**Эффективность различных систем растворителя и катализатора
для очистки абиетиновой кислоты**

Изомеризация		Перекристаллизация			
растворитель	катализатор	число перекристал- лизаций	масса вещества, г	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D^{20}$
Этанол	1,8%-ная HCl	0	100,0	158–162	-70,0°
		4	7,2	168–170	-90,5°
		5	2,6	170–172	-95,5°
Ацетон	1,8%-ная HCl	0	100,0	162–165	-73,2°
		4	18,9	169–171	-95,0°
		5	5,5	172–174	-105,5°
Бензин	1,8%-ная HCl	0	100,0	156–158	-72,3°
		3	22,6	163,5–165,5	-97,7°
		4	11,8	164,0–165,5	-101,4°
Этанол	2,4%-ная H ₂ SO ₄	0	100,0	163,5–165,0	-74,1°
		1	59,5	168–170	-86,5°
		2	2,6	171,5–172,5	-93,9°
Уксусная кислота	Уксусная кислота	0	100,0	157–162	-51,2°
		3	28,8	167–169	-86,0°
		4	15,6	170–172	-96,5°
Этанол	Уксусная кислота	0	100,0	161–163	–
		2	41,9	168–171	-83,6°
		3	32,5	170–172	-95,2°

Один из первых, но эффективных способов получения чистой абиетиновой кислоты был основан на способности абиетиновой кислоты образовывать натриевую соль следующего состава – $3\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$. Для получения чистой кислой соли абиетиновой кислоты рекомендуется предварительно провести кислотную изомеризацию кислот ряда абиетана, после обработки реакционной массы рассчитанным количеством спиртового раствора гидроксида натрия кислая натриевая соль, как менее растворимая, выпадает в осадок и может быть очищена дальнейшей перекристаллизацией из спирта.

Приводимые разными исследователями характеристики тетраабиетата натрия сильно различаются. Так, С. Палкин и Т. Харрис [30] получали образцы с температурой плавления 205–208°С и $[\alpha]_D^{20} -95^\circ$. Абиетиновая кислота весьма высокой степени чистоты была получена по этой методике уже в начале 30-х гг. XX в. (температура

плавления 170–174°C, $[\alpha]_D^{20} -102^\circ$). В работе [31] было показано, что выделение абиетиновой кислоты через соли с некоторыми аминами эффективнее метода очистки через натриевые соли. Впоследствии некоторые амины успешно использовались для выделения индивидуальных смоляных кислот (табл. 1.15).

Таблица 1.15

Использование аминов в процессах выделения индивидуальных смоляных кислот

Смоляная кислота	Амин	Растворитель	Разложение
Левопимаровая, неоабиетиновая	Бутаноламин	Ацетон	H ₃ BO ₃
Левопимаровая	Бориламин	Диэтиловый эфир	H ₃ BO ₃
Паллоустровая	Борниламин	Этанол	H ₃ BO ₃
Абиетиновая	Диамиламин	Ацетон	H ₃ BO ₃
Абиетиновая, пимаровая	Диацетонамин	Ацетон	NaOH (10%) AcOH (1%)
Пимаровая	Бутаноламин	Бензол	HCl (10%)
Изопимаровая	Пиперидин	Петролейный эфир	AcOH (1%)
Дегидроабиетиновая	Этаноламин	Водный этанол (50%)	HCl (10%)

Представленные выше способы выделения индивидуальных смоляных кислот ряда абиетана и пимарана из живицы и канифоли основаны на различной растворимости их солей.

Эти способы могут быть использованы в лабораторной практике для получения в препаративных количествах смоляных кислот, содержание которых в сырье достаточно высоко.

В настоящее время большинство смоляных кислот и ряд их производных получены в чистом виде и установлены их физико-химические характеристики.

1.2.4. Производные смоляных кислот как биологически активные соединения

Смоляные кислоты (трициклические дитерпеновые монокарбоновые кислоты) – перспективное химическое сырье, обладающее уникальным строением и биологической активностью. По строению молекулы смоляных кислот сходны со стероидами. Если сравнить 1,2-циклопентапергидрофенантроновую систему стерои-

дов (рис. 1.10, *a*) и тетрагидроабиетиновую кислоту (рис. 1.10, *б*), то видна полная аналогия циклов А, В, С [32].

Особое внимание уделено биологически активным производным абиетиновой, дегидроабиетиновой и левопимаровой кислот. Немаловажным фактом для синтеза новых производных абиетиновой кислоты, кроме доступности, является ее биологическая активность и многофункциональные свойства [33]. Показано, что чистая абиетиновая кислота не является контактным аллергеном, а наоборот, проявляет противоаллергенную активность [34].

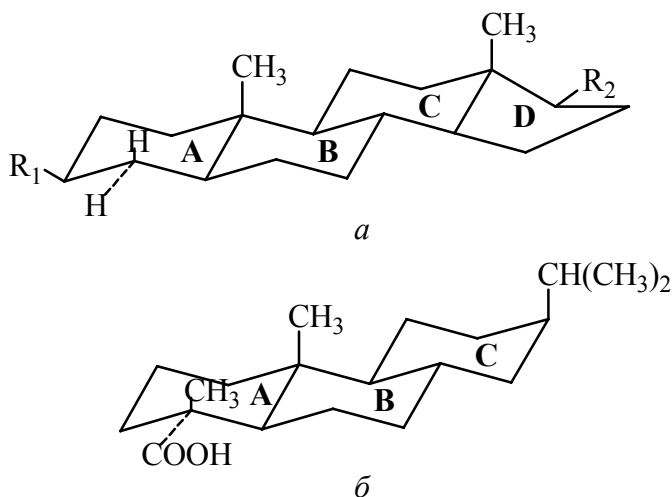


Рис. 1.10. Структурные формулы углеродных скелетов стероидов (*a*) и смоляных кислот (*б*)

В последние годы возрос интерес к кислородсодержащим производным смоляных кислот как биологически активным соединениям широкого спектра действия. Установлено, что пероксиды, полученные из абиетиновой кислоты (рис. 1.11), могут проявлять противомаларийное действие, что обусловлено наличием пероксидной группы [35].

В работе [36] из абиетиновой кислоты синтезированы катехолы – аналоги карнозиновой кислоты, содержащейся в экстракте розмарина и в листьях шалфея, которые обладают антиоксидантным, противораковым и противовирусным действием (рис. 1.12). Полученные соединения

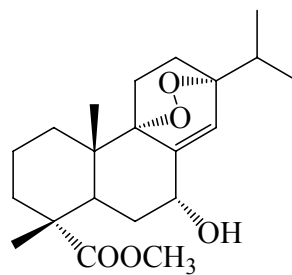


Рис. 1.11. Структурная формула пероксида абиетиновой кислоты

были исследованы на фунгицидную, противоопухолевую, антиму-тагенную, противовирусную и антипролиферативную активность и проявили в большинстве случаев более сильную биологическую активность, чем карнозиновая кислота.

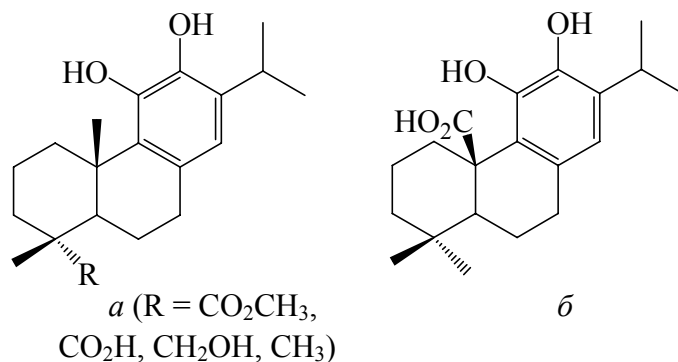


Рис. 1.12. Структурные формулы катехолов (*a*) и карнозиновой кислоты (*b*)

Позднее учеными Национальной академии наук Беларуси [37] был разработан препаративный метод синтеза новых биологически активных солей *спиро*-производных бензохинолина с абиетиновой кислотой, которые имеют в составе фрагменты структуры алкалоида нитрамина (рис. 1.13).

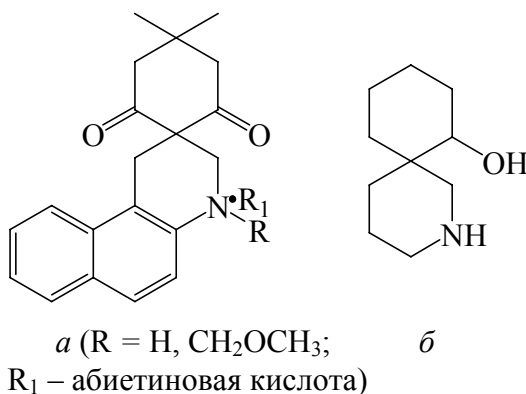


Рис. 1.13. Структурные формулы солей *спиро*-производных бензохинолина с абиетиновой кислотой (*a*) и нитрамина (*b*)

Полученные соединения проявили противоопухолевую активность в отношении пяти видов рака: лейкемии, меланомы, рака толстой кишки, почки, молочной железы. Наибольшая цитостатическая активность наблюдалась в отношении лейкемии. Причем

замена NH-фрагмента на NCH₂OCH₃ увеличивала активность ко всем пяти видам рака.

В работе [38] предложен новый способ получения биологически активных производных 12-гидроксиабиетиновой кислоты через ацетоксиспирт. Впервые синтезирован рiсеа-лактон С (рис. 1.14).

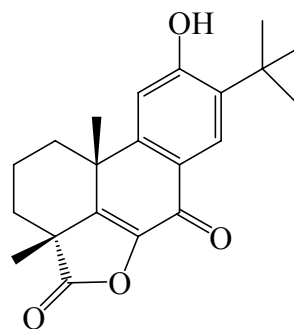


Рис. 1.14. Структурная формула рiсеа-лактона С

Известно, что природные фенолы и хиноны – производные смоляных кислот типа абиетана составляют группу дитерпеновых метаболитов, представляющих научный интерес, так как проявляют фунгицидную, противоопухолевую, противоревматическую активность [39].

Так, авторами работы [40] предложены два эффективных способа получения производных 14-гидроксиабиетиновой кислоты, на основе которых ими был выполнен синтез биологически активного хинона (–)-12-деоксироилеанона (рис. 1.15, а) и формальный синтез иммунодепрессанта (–)-триптонида (рис. 1.15, б) и (–)-триптолида (рис. 1.15, в), проявляющего противоопухолевое действие (рис. 1.15).

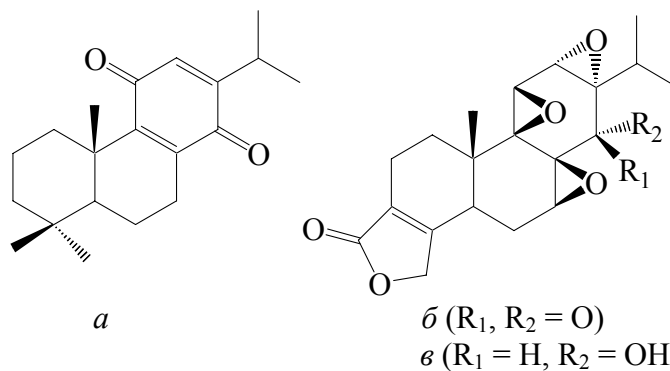


Рис. 1.15. Структурные формулы (–)-12-деоксироилеанона (а), (–)-триптонида (б) и (–)-триптолида (в)

Наряду с гетероциклическими производными абиетиновой кислоты, в циклы которых входят атомы азота и кислорода, обладающие, как известно, широким спектром биологической активности, автором работы [41] были синтезированы полигетероциклические системы, циклы которых содержат атомы азота, кислорода и серы – производные пиридина, пиримидинона, оксазинона. Фармакологическое исследование показало, что многие из

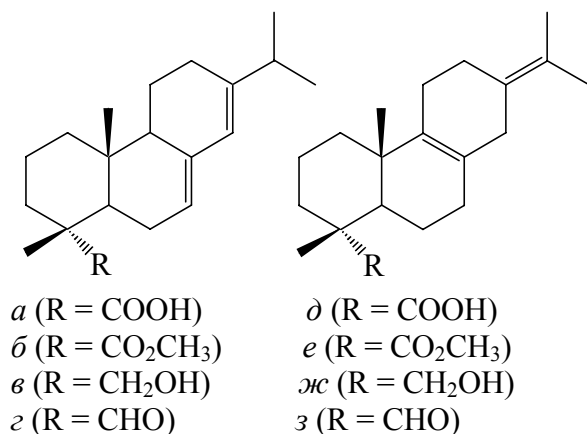


Рис. 1.16. C₁₈-кислородсодержащие производные абиединовой кислоты и ее изомера:

- a* – абиединовая кислота; *б* – метиловый эфир абиединовой кислоты;
в – абиедианол; *з* – абиедианаль;
д – неабиединовая кислота; *е* – метиловый эфир неабиединовой кислоты;
ж – неабиедианол; *з* – неабиедианаль

Позднее [42] синтезированы C¹⁸-кислородсодержащие производные абиединовой кислоты и ее изомера. Все полученные соединения (рис. 1.16) были исследованы на противоопухолевое, фунгицидное и противомикробное действие. Изомеризация двойных связей в молекуле абиединовой кислоты привела к снижению биологической активности соединений (рис. 1.16, *д–з*); в серии производных абиединовой кислоты (рис. 1.16, *а–з*) соединение с альдегидной группой показало как фунгицидную, так и противоопухолевую активность. Метилабиетат (рис. 1.16, *б*) проявил наибольшую цитотоксичность, а абиедианол (рис. 1.16, *в*) – слабое противовирусное действие.

Впервые [43] синтезирован и изучен комплекс Cu²⁺ с природной абиединовой кислотой, представляющий интерес как медьсодержащий фермент.

Большой интерес вызывают функционально замещенные азот- и фосфорсодержащие соли природных карбоновых кислот. В частности, авторами [44] получены потенциально биоактивные ранее не известные соли абиединовой кислоты путем взаимодействия с ароматическими и гетероциклическими аминами и трифенилфосфином.

полученных соединений проявили хорошую противовоспалительную активность. Кроме того, была доказана связь между химическим строением и биологической активностью веществ. Установлено, что увеличение количества гетероциклов в системе повышает противовоспалительную активность; серосодержащие функциональные группы усиливают активность по сравнению с карбонильными; триаза-системы более активны, чем диаза; свободная NH-группа в пиримидиновом цикле более активна, чем замещенная.

Наряду с производными абиетиновой кислоты, научный и практический интерес представляют производные дегидроабиетиновой кислоты. Дегидроабиетиновая кислота, основным источником которой является диспропорционированная канифоль, проявляет противоопухолевое действие [45], считается достаточно эффективным бактерицидным и фунгицидным препаратом [46].

Впервые описан препаративный метод синтеза функционально замещенных сложных эфиров дегидроабиетиновой кислоты, содержащих в своем составе разнообразные функциональные группы, в том числе длинноцепные углеводородные фрагменты, ацетиленовые, ароматические и бициклические системы, которые привлекают внимание ученых для изучения их биологической активности [47].

Продолжая исследование в области синтеза биоактивных терпеноидов, авторы работы [48] большое внимание уделили описанию нового способа получения производных 15-гидроксидегидроабиетиновой кислоты. Ими синтезированы биологически активные диолы, проявляющие соответственно фунгистатическое и антиоксидантное действие.

Доказана биологическая активность по отношению к *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus* азометинов, синтезированных на основе дегидроабиетиламина и производных бензальдегида.

Указанные основания Шиффа (продукты взаимодействия первичных аминов с производными бензальдегида) были получены путем прямой конденсации в этиловом спирте по реакции Шиффа [49]. Исследования показали, что антибактериальная, противораковая и противоопухолевая активность оснований Шиффа обусловлена наличием в молекуле функциональной группы $>C=N-$.

Таким образом, можно предположить, что синтезированные изоционаты дитерпеновых кислот (абиетиновой, дегидроабиетиновой, изопимаровой) [50] также будут обладать биологической активностью.

В работе [46] установлена биологическая активность амидов, синтезированных на основе дегидроабиетиновой кислоты и аммиака, анилина, *o*-метилаланина, бензиламина, *o*-фтор- и *n*-фторанилина, *N*-метиланилина, *N*-метилбензиламина, пиридина и морфолина. Полученные соединения проявили избирательную бактерицидную активность по отношению к *E. coli*, *B. subtilis* и *S. aureus*,

обусловленную природой микроорганизмов и структурой амидов, однако превышающую в основном активность исходной дегидроабиединовой кислоты. Амиды, у которых атом азота связан с алкильными группами и гетероциклическими кольцами, показали большую активность.

Бактерицидную и фунгицидную активность проявляют четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) на основе смоляных кислот и канифоли. Данный продукт производится под названием Биоцик [51].

Авторами работы [52] синтезированы C_{18} -кислородсодержащие производные дегидроабиединовой кислоты (эфир, спирт, альдегид). Полученные соединения были исследованы на противоопухолевое, фунгицидное и противомикробное действие. На основе экспериментальных данных авторами установлено, что наличие ароматического кольца в молекуле кислоты ведет к снижению биологической активности соединений; производные дегидроабиединовой кислоты обладают избирательной противоопухолевой активностью.

Не менее важное значение имеют аддукты левопимаровой кислоты. В частности, аддукт левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом – малеопимаровая кислота, легко доступное соединение, получаемое по реакции Дильса – Альдера, проявляет противораковую активность [45].

Значительная часть исследований в области химии малеопимаровой кислоты была посвящена изучению процессов окисления и связанных с ними перегруппировок. Продукты этих реакций рассматривались как потенциальные интермедиаты для получения природных полициклических молекул, в частности алкалоида атизина [53, 54].

Общий подход к синтезу дитерпеновых алкалоидов нового структурного типа на основе малеопимаровой кислоты, основанный на последовательном использовании перегруппировки Лоссена и внутримолекулярной реакции Вильсмайера, предложен в работе [55].

В плане поиска биологически активных соединений синтезированы амиды и имидамы, амидоимидамы малеопимаровой кислоты с комплексом ценных свойств, в том числе проявляющие гепатопротекторные, нематоцидные, фунгицидные и бактерицидные свойства. В работе [56] описан синтез не известных ранее амидов

и имидов малеопимаровой кислоты. Полученные соединения, исходя из их химического строения, можно рассматривать как потенциальные биологически активные вещества.

Авторами [57] предложен эффективный метод синтеза потенциальных биологически активных ранее не известных N- и P-содержащих солей малеопимаровой и левопимаровой кислот в результате взаимодействия с ароматическими и гетероциклическими аминами и трифенилфосфином.

Значительный интерес представляют аддукты левопимаровой кислоты с хинонами, обладающие ценной биологической активностью – цитостатической, противораковой, противовирусной, противовоспалительной и др. Хинопимаровая и 3-хлорхинопимаровая кислоты показали противовоспалительную активность [33].

Авторами работы [58] синтезированы новые биологически активные производные хинопимаровой кислоты вследствие окисления диметилдиоксираном, проявляющие антибактериальную, противораковую и противовоспалительную активность.

Таким образом, синтез аналогов природных биологически активных веществ и производных синтетических веществ на основе смоляных кислот является перспективным направлением в области химии и технологии низкомолекулярных веществ растительного происхождения.

1.3. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

Присутствие в структуре смоляных кислот реакционных центров (двойные связи и карбоксильная группа) предоставляет широкие синтетические возможности. Допустимость вовлечения сопряженной диеновой системы смоляных кислот ряда абиетана в реакции типа енового или диенового синтеза позволяет рассматривать эти вещества в качестве исходного сырья в синтезе биологически активных веществ (БАВ) сложного строения. В то же время лабильность диеновой системы создает определенные трудности при выделении, анализе и хранении этих веществ, а также ограничивает сферы практического использования канифоли.

Основным недостатком канифоли является низкая устойчивость к окислению. Это относится, прежде всего, к производству составов для проклейки бумаги и картона, лакокрасочных материалов, изоляционных материалов и других областей, где требуется устойчивость материала к действию света, тепла и кислорода воздуха. Для применения смоляных кислот в процессах эмульсионной полимеризации присутствие активных двойных связей должно быть исключено. К недостаткам канифоли относится также склонность к кристаллизации.

Устранение перечисленных недочетов и получение на основе канифоли продуктов с необходимыми физико-химическими и потребительскими свойствами на практике достигается несколькими способами. Для получения модифицированной канифоли используют процессы гидрирования и дегидрирования, диспропорционирования, полимеризации и конденсации.

1.3.1. Модифицирование смоляных кислот канифоли с участием С=С-связей

Гидрирование, диспропорционирование и полимеризация смоляных кислот канифоли. Гидрированная канифоль является одной из модификаций канифоли, устойчивой к окислению кислородом воздуха [23, 59]. В процессе *гидрирования* водород присоединяется по месту двойных связей смоляных кислот, в первую очередь абиединовой, с образованием насыщенных дегидроабиединовых и тетрагидроабиединовых кислот.

Известно, что применение канифоли в качестве эмульгатора в производстве синтетических каучуков обеспечивает высокие потребительские свойства получаемых материалов, отвечающие требованиям авиационной и автотранспортной техники [27]. Однако даже самая лучшая товарная канифоль не может быть использована в качестве эмульгатора в процессе полимеризации без предварительной модификации, поскольку входящие в состав канифоли смоляные кислоты ряда абиедана, обладающие конъюгированными двойными связями, тормозят процесс сополимеризации бутадиена со стиролом.

По этой причине в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации, а также в ряде других областей применяют гидрированную, диспропорционированную или полимеризованную канифоль. Все эти виды стабилизаторов дают продукты, облада-

ющие светлой окраской, стойкостью к хемо- и фотоокислительным процессам и пониженной склонностью к кристаллизации. Основные параметры процесса гидрирования канифоли приведены в табл. 1.16.

Таблица 1.16

Технологические параметры гидрирования канифоли

Катализатор	Расход на 1 т продукта	Параметры процесса		
		температура, °С	давление, МПа	время, ч
Формиат никеля	4–5 кг	230	Более 0,1	10–14
Ni/C	4–5 кг	230	Более 0,1	14
Ni на кизельгуре	Более 2%	215	8	1
Pd/C	10–15 г	220	0,1	1,5–2,0
Pd/C	0,072%	200	0,1	4

Гидрированная канифоль имеет следующие характеристики: кислотное число 165–170 мг КОН/г, температуру размягчения 66–68°С, йодное число не более 10. В ее составе присутствует значительное количество (5–8%) продуктов декарбоксилирования, а также около 1,0–1,5% диенокислот. Применение высокого давления 8 МПа приводит к понижению содержания продуктов декарбоксилирования.

Известно несколько способов получения гидрированной канифоли: периодический с использованием в качестве катализатора никеля, осажденного на кизельгуре, и непрерывный, по которому расплавленная канифоль, насыщенная водородом, прокачивается через батарею реакторов, заполненных катализатором – никелем Ренея. В настоящее время наиболее предпочтителен метод, по которому через расплавленную канифоль при температуре 125–300°С и давлении $49 \cdot 10^5$ Па в присутствии катализатора – палладия на угле (5% от массы канифоли) пропускается водород.

Проведенные И. И. Бардышевым исследования показали [60], что наиболее подходящим катализатором для гидрирования канифоли является палладиевый, количество которого в каждом цикле в 20 раз меньше, чем количество никелевого катализатора. Кроме того, палладиевые катализаторы в отличие от никелевых

не увеличивают скорость реакции декарбоксилирования смоляных кислот, что также влияет на качество готового продукта.

Гидрированная канифоль вследствие использования палладиевых катализаторов является достаточно дорогостоящим продуктом. Поэтому для получения проклеивающих материалов, как правило, применяют более дешевую диспропорционированную канифоль.

Диспропорционирование канифоли – каталитический термический процесс сопряженного дегидрирования – гидрирования кислот абиетинового типа, в результате которого ненасыщенные смоляные кислоты превращаются в смесь дегидроабиетиновой и гидрированных кислот.

Процессы диспропорционирования имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрированием, поскольку могут проводиться с использованием тех же каталитических систем, но не требуют высокого давления.

При этом дегидроабиетиновая кислота может вступать в аналогичную реакцию с новой молекулой абиетиновой кислоты с образованием дегидро- и тетрагидроабиетиновой кислот [61, 62].

На практике процесс обычно осуществляют в аппаратах, свободно сообщающихся с атмосферой, поэтому водород, образовавшийся на первой стадии реакции (дегидрирование абиетиновой кислоты), частично уходит в газовую фазу, не успевая вступить в реакцию гидрирования смоляных кислот. По этой причине основным компонентом смоляных кислот диспропорционированной канифоли (до 65%) является дегидроабиетиновая кислота. Температура протекания реакции зависит от применяемого катализатора и составляет 150–300°C [63].

Как любое каталитическое термическое воздействие на канифоль, процесс ее диспропорционирования сопровождается декарбоксилированием смоляных кислот и снижением кислотного числа.

Для сокращения расхода дорогостоящего йода используют хлориды железа [64]. При этом диспропорционирование канифоли, таллового масла или их смесей проводят в две стадии в среде инертного газа: сначала на первой стадии в присутствии хлоридов железа в количестве 0,1–0,3% на 100 г целевого продукта при температуре 140–160°C и давлении 0,2–0,5 ати в течение 0,5–1,0 ч, а затем на второй стадии в присутствии йода, взятого в количестве 0,1–0,3 мас. % в расчете на канифоль, талловое масло или их смесь,

при температуре 160–190°C и давлении 0,5–0,7 ати на протяжении 1–3 ч. В качестве сокатализатора йода также может выступать бромид железа, а для удаления остаточного йода и улучшения цвета диспропорционированной канифоли добавляют 0,2% щавелевой кислоты [65].

Известен способ диспропорционирования ненасыщенных кислот [66, 67], согласно которому смесь жирных и смоляных кислот канифоли (или талловое масло) нагревают в присутствии 0,5–3,0% серы и 0,075–0,300% йода при температуре 180–250°C в течение 2–3 ч и получают продукт с массовой долей абиетиновой кислоты менее 1% и жирных кислот с неконъюгированными двойными связями менее 2%. Однако в этом случае примерно $\frac{2}{3}$ серы, задействованной в качестве катализатора, реагирует с продуктом, и при использовании больших количеств катализатора в конечном продукте остается сера, которая придает готовому продукту резкий неприятный запах.

В зависимости от природы катализатора процесс диспропорционирования можно осуществлять в широком интервале температур (180–250°C). Так, при использовании палладия на активированном угле процесс протекает при 220–250°C, а проведение диспропорционирования канифоли методом ЦНИЛХИ в присутствии 0,1–1,0% йода позволяет снизить температуру до 180–220°C [68].

Из литературы известно, что в качестве катализатора применяют CaI_2 в количестве 0,3 мас. % [69, 70]. Диспропорционирование протекает при 270°C на протяжении 3 ч и сопровождается декарбоксилированием и окислением смоляных кислот. При этом остаточное содержание смоляных кислот с сопряженными двойными связями не превышает 3%, а суммарное содержание де-, ди- и тетрагидроабиетиновой кислот равно 75,4%.

В. П. Нестеренко и А. И. Ламоткин с целью повышения производительности и упрощения технологического процесса предлагают использовать в качестве катализатора 0,1–5,0 мас. % селенита металла, в частности селениты церия, тория, циркония или гафния [71]. Данный метод в сравнении с вышеизложенными имеет ряд преимуществ, которые заключаются в уменьшении степени декарбоксилирования, улучшении марки канифоли, сокращении длительности и снижении температуры диспропорционирования до 210–220°C.

В присутствии йодида лития и йодида железа в пропорции примерно от 1 : 9 до 9 : 1 процесс диспропорционирования проводят при температуре 200–235°C в течение примерно 3 ч. Для улучшения цветности канифоли предлагается применять фосфорную кислоту в количестве 0,75–4,50% [72].

Для диспропорционирования канифоли возможно использовать и йодорганические производные, такие как NH_4I , $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $(\text{N}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ [73]. Увеличение скорости реакции диспропорционирования ненасыщенных кислот канифоли или таллового масла происходит, если в качестве дополнительного компонента катализатора (йода) применять хлорид железа, соли аммония (карбонат, хлорид) или этиленамин. Продолжительность реакции при температуре 220°C составляла 15 мин вместо 2–3 ч. Остаточное содержание абиетиновой кислоты всего 0,5% [74]. Для улучшения цвета и снижения количества окисленных кислот в конечном продукте предлагается дополнительная его обработка элементарной серой в количестве 0,1% от массы канифоли [75].

С целью снижения содержания продуктов декарбоксилирования и окисления смоляных кислот канифоли, а также повышения качества готового продукта процесс диспропорционирования проводят в среде органического растворителя (бензина) в присутствии йода в качестве катализатора в течение 1–2 ч [62].

Для получения осветленной диспропорционированной талловой канифоли без изменения кислотного числа и температуры размягчения предложен способ [76] диспропорционирования канифоли путем ее нагревания до 120–150°C и добавления серосодержащего соединения и катализатора – йода, последующего подъема температуры до 200–220°C и выдерживания при указанной температуре на протяжении 0,5–2,0 ч. В качестве серосодержащего соединения используют алкилфенолформальдегидные соединения.

В отличие от элементарной серы, применяемой для диспропорционирования, серосодержащие соединения не остаются в канифоли, поскольку в результате их распада они уходят в виде газового выброса, поэтому не требуют дополнительной обработки конечного продукта для удаления дурного запаха из-за его отсутствия.

Процесс диспропорционирования возможно совмещать не только с процессом осветления канифольных продуктов, но и с

процессом этерификации канифоли многоатомными спиртами. Взаимодействие проводят в присутствии резольной алкилфенолформальдегидной смолы в количестве 2–6% от массы исходной канифоли, а в качестве диспропорционирующего, выполняющего функцию (одновременно) осветляющего агента служит серосодержащая алкилфенолформальдегидная смола Октофор S в количестве 0,05–0,50% от массы смеси канифоли и смолы, при этом многоатомный спирт используют в количестве 10,1–10,8% от массы исходной канифоли. В то же время взаимодействие канифоли, многоатомного спирта (глицерин, пентаэритрит, сорбит или манит) и диспропорционирующего реагента могут проводить в присутствии фосфорной кислоты. Совмещение процессов этерификации, модификации, диспропорционирования и осветления в едином процессе обеспечивает получение светостойких, светлых марок эфиров с повышенной температурой размягчения [77].

Для диспропорционирования канифоли возможно применение и других серосодержащих органических соединений, таких как гидроксильированные арилсульфиды [78] и арилтиолы [79, 80]. При их использовании диспропорционирование проводят при высоких температурах (300–350°C), что ведет к резкому снижению кислотного числа и накоплению неомыляемых веществ за счет термораспада кислот, для удаления которых необходима дополнительная дистилляция. Для снижения температуры до 230–260°C и улучшения цвета вводят дополнительно йод в количестве 1 : 1–20 : 1 по отношению к серосодержащему катализатору [81].

Прочные позиции в процессе диспропорционирования ненасыщенных смоляных и жирных кислот занимают палладиевые катализаторы на углеродных носителях [82].

Диспропорционирование канифоли в присутствии палладиевого катализатора, нанесенного на активированный уголь типа БАУ-3 (содержит 7% палладия) или АР-3 (содержит 1,75% палладия), осуществляют при температуре 150–300°C в проточной системе. При этом катализатор быстро отравляется присутствующими в канифоли примесями. Для увеличения срока службы катализатора канифоль предварительно очищают от контактных ядов пропусканием ее через слой отработанного катализатора. Диспропорционированная канифоль, полученная по этому способу, характеризуется остаточным содержанием абиетиновых кислот 1,5–3,0% и кислотным числом 166–170 мг КОН/г [83].

Существенное влияние на диспропорционирование канифоли оказывает адсорбционная способность смоляных кислот. Для протекания гетерогенно-каталитического процесса основной стадией является адсорбция реагирующего вещества на поверхности катализатора. Эта способность определяется структурой носителя катализатора и структурой реагирующего вещества, в частности смоляной кислоты. Канифоль, как известно, является смесью изомеров смоляных кислот, способность адсорбироваться которых различна, как и различна структура используемых для катализатора носителей.

Применение в качестве катализатора палладия на углерод-углеродном композите позволяет проводить реакцию при температуре 180°C, снизить количество палладия в 1,5–2,0 раза, а содержание абиетиновой кислоты в конечном продукте до 0,6% [84]. Подобные результаты получены при использовании палладиевого катализатора на гранулированном углеродном носителе с содержанием палладия 1,5–2,5 мас. %. При этом палладий сконцентрирован в активном слое толщиной 10–50 мкм от внешней поверхности гранул. Частицы палладия имеют преимущественно размер 2–8 нм и локализованы в порах носителя размером 3–15 нм, что достигается особенностями условий получения катализатора [85].

Предложен способ диспропорционирования сосновой живицы в присутствии каталитической системы Pd/C с использованием скипидара, выделенного из сосновой живицы, как растворителя. Процесс протекает с образованием в качестве основных продуктов *l*-цимола, дегидроабиетиновой кислоты и гидрированных кислот канифоли. Основной реакцией в процессе диспропорционирования считается реакция дегидрирования [86].

Недостатком палладиевых катализаторов является небольшой срок их службы, что связано с воздействием на них отравляющих примесей, содержащихся в канифоли. В результате отравления палладиевого катализатора снижается удельная активная поверхность катализатора. Для обеспечения качества диспропорционированной канифоли при условии постоянно снижающейся рабочей поверхности катализатора температурный режим процесса доводят до предельно высокой температуры 270°C. Повышение температуры до критической для эффективной работы палладиевого катализатора вызывает протекание побочных реакций. Для улучшения качества диспропорционированной канифоли и снижения

температуры диспропорционирования предложено проводить процесс путем последовательного пропускания при нагревании расплава канифоли через каталитическую систему, включающую сокатализатор (отвержденная обезвоженная алюмосодержащими добавками в количестве 3–10% кислотной активированная глина бентонитового типа) и палладиевый катализатор (палладий на угле марки AP-3) [87]. В качестве сокатализатора также можно использовать алюмосиликатный катализатор с удельной активной поверхностью 50–70 м²/г, содержащий глину бентонитового типа, промотируемую диоксидами кремния с удельной активной поверхностью 120–300 м²/г в количестве 1–5 мас. % на глину и алюмосодержащую отверждающую добавку в количестве 1–5%. Активируют сокатализатор прокаливанием при 400–450°C до остаточного содержания влаги 3–5%. Соотношение сокатализатора и палладиевого катализатора составляет 3 : 1. Процесс проводят при температуре 210–220°C. По этому способу получают канифоль с остаточным содержанием абиетиновой кислоты 1% [88].

Для диспропорционирования канифоли служит катализатор, состоящий из носителя – высокопористого ячеистого блочного материала на основе α -оксида алюминия и активной части катализатора, сульфатированного оксидом металла IV группы, и металлического палладия. При этом носитель пропитывают растворимыми солями палладия, предварительно обработанными в постоянном магнитном поле, а в состав активной части катализатора входит γ -Al₂O₃ в количестве не менее 10 мас. % от количества α -Al₂O₃, сульфатированный диоксид циркония в количестве не более 8 мас. %, металлический палладий в количестве не более 0,2 мас. %. Процесс модифицирования канифоли протекает только при совместном применении сульфатированных оксидов высокой кислотности (диоксид циркония, диоксид титана) и металлического палладия. Введение для диспропорционирования живичной канифоли данного катализатора позволяет снизить температуру процесса до 160–170°C. При этом остаточное содержание абиетиновой кислоты не превышает 3% [89].

В качестве носителя для катализатора возможно использовать цеолиты или пермутиты. В этом случае процесс диспропорционирования осуществляют при 210–220°C; в качестве катализатора выступает продукт взаимодействия 3–18 мас. ч. в пересчете на селен газообразной двуокиси селена с 82–97 мас. ч. синтетических

цеолитов и/или пермутитов в количестве 0,1–5,0% от веса канифоли. При этом применяют синтетические цеолиты типа NaI или пермутиты с окисной формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,4\text{SiO}_2 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$. Каталитическая активность данного катализатора сокращается только на 20% после шести циклов, в то время как у палладия на угле такое снижение активности происходит уже после двух циклов. При этом после регенерации каталитическая активность катализатора восстанавливается до первоначального уровня [90]. Недостатком этого процесса является образование побочных продуктов при введении цеолитов в качестве катализаторов при высоких температурах, поэтому для дальнейшего использования целевой продукт подвергают вакуумной дистилляции. Кроме того, соединения селена ядовиты и по характеру действия несколько напоминают соединения мышьяка.

Сейчас все больший интерес вызывают катализаторы, содержащие одновременно палладий и платину. Хорошо известно о повышенной эффективности Pd–Pt-катализаторов в парциальном окислении спиртовых групп и гидрировании N–O-связи, сообщается о повышенной термической стабильности Pd–Pt-катализаторов в процессах глубокого окисления и об активности в изомеризации углеводородов; все больше подтверждений находит повышенная устойчивость этих катализаторов к отравляющему действию серы. Существенный промотирующий эффект способны оказать даже небольшие добавки платины к палладию [91].

Таким образом, для диспропорционирования канифоли в качестве катализаторов используют как растворимые катализаторы (сера, селен, йод, их органические и неорганические соединения), так и гетерогенно-каталитические системы, в которых применяют металлические катализаторы (Pd, Ni, Pt) на инертных носителях (углерод, силикагель, глина). Главным недостатком первой группы катализаторов диспропорционирования канифоли является то, что они остаются в конечном продукте, что не всегда допустимо при его потреблении. Катализаторы второй группы не растворяются в канифоли и не поступают поэтому в готовый продукт.

В канифоли, используемой для диспропорционирования, всегда имеются примеси, которые могут являться каталитическими ядами. Они блокируют активные центры катализатора, вследствие чего последний быстро теряет свою активность. Из-за этого падает скорость процесса, снижается глубина превращения и срок службы

катализатора. Для обеспечения требуемой интенсивности либо повышают температуру ведения процесса, либо увеличивают расход катализатора. Однако повышение температуры процесса увеличивает скорость декарбоксилирования смоляных кислот, что вызывает ухудшение качества готового продукта, снижение его кислотного числа. Повышение расхода палладиевого катализатора приводит к удорожанию процесса. Поэтому для диспропорционирования талловых продуктов катализаторы второй группы, особенно палладий, на носителе не пригодны, так как содержащиеся в продуктах серосодержащие соединения сильно отравляют катализатор.

Гидрирование и диспропорционирование канифоли имеет ряд существенных недостатков. Так, при гидрировании канифоли при использовании в качестве катализатора Ni на кизельгуре (который является наиболее популярным катализатором гидрирования) протекает побочный процесс декарбоксилирования смоляных кислот. Применение высокого давления (выше 8 МПа) снижает содержание продуктов декарбоксилирования, но требует дополнительных затрат для обеспечения безопасности. Отравление катализатора, а также загрязнение продукта металлами также относится к недостаткам этих процессов.

Еще одним способом повышения стабильности канифоли является сокращение в ее молекулах числа двойных связей за счет реакции *каталитической полимеризации* составляющих ее смоляных кислот [92, 93]. В реальности данный процесс протекает с образованием многочисленных димерных соединений.

Температура полимеризации может колебаться в широких пределах. Так, в работе И. И. Бардышева описывается процесс полимеризации канифоли, протекающий в растворе бензина при 40°C в течение 7 ч в присутствии 85% серной кислоты, взятой в количестве 15% от массы канифоли [92]. В то же время в литературе имеются данные о полимеризации экстракционной канифоли в бензине при температуре 60–150°C на протяжении 5–9 ч [94]. В качестве катализатора предлагают вносить концентрированную серную или ортофосфорную кислоту, нанесенную на активированный уголь.

Вследствие высокой температуры размягчения полимеризованной канифоли (92–100°C), что создает некоторые неудобства при использовании ее в производстве проклеивающих материалов,

проводят не полную, а частичную ее полимеризацию, что позволяет снизить температуру размягчения на 10–20°C [95].

При полимеризации канифоли в качестве катализаторов могут выступать серная кислота, трехфтористый бор, фторид водорода, фосфорная кислота, сульфуголь (активированный серной кислотой), сера, бура, борная кислота, бром, йод, катионит СБВ-1, тетрагидрохлориды титана и олова [96].

Наиболее подробно димеризация абиединовой кислоты и канифоли под действием различных катализаторов изучалась Б. Паркиным и В. Шуллером [97]. На основе анализа данных газовой хроматографии и масс-спектрометрии было установлено присутствие в продуктах димеризации, по меньшей мере, 12 структур [98]. Среди димеров абиединовой кислоты обнаружены димерные структуры двух типов: гептациклические структуры (VII), в которых два мономерных фрагмента соединены двумя С–С-связями, и соединения, образованные только одной С–С-связью между двумя мономерными фрагментами (V, VIII, IX, X). Строение димеров абиединовой кислоты является предметом дискуссии. К настоящему времени доказано присутствие лишь нескольких из возможных структур (рис. 1.17 и 1.18).

Димеры смоляных кислот ряда абиедана образуются при обработке абиединовой кислоты, ее изомеров и производных, а также канифоли сильными кислотами (H_2SO_4 , HF) в среде растворителя (хлороформ, уксусная кислота) при 25–45°C. Выход димеров при этом достигает 75–80% при сохранении 90% кислотных функций.

Смоляные кислоты ряда пимарана также способны к димеризации, однако эти процессы менее изучены. Установлено, что выход димеров пимаровых кислот не превышает 30%.

Полимеризованная канифоль обладает рядом ценных свойств: низкое йодное число (3–20), сравнительно высокая молекулярная масса (495–700), повышенные температуры плавления (на 20–30°C) и размягчения (на 30–40°C), отсутствие кристаллизации и стабильность к процессам окисления. Этот комплекс качеств позволяет широко применять полимеризованную канифоль не только в качестве эмульгатора бутадиенстирольной сополимеризации, но и в электротехнике, электронике, радиотехнике, а также в производстве специальных сортов красок, лаков и клеев.

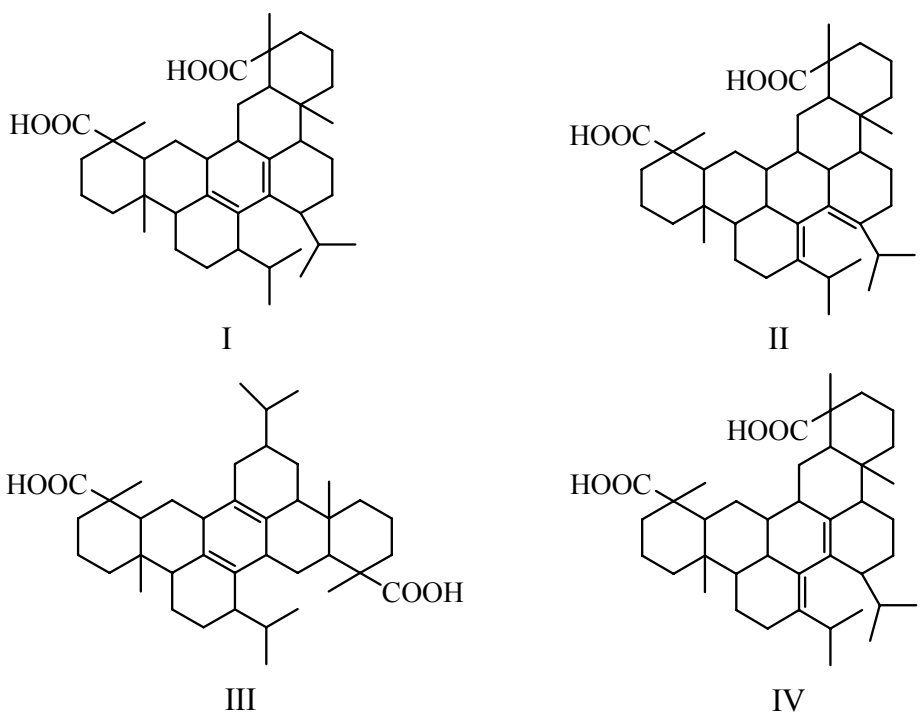


Рис. 1.17. Возможные структуры димеров абиединовой кислоты

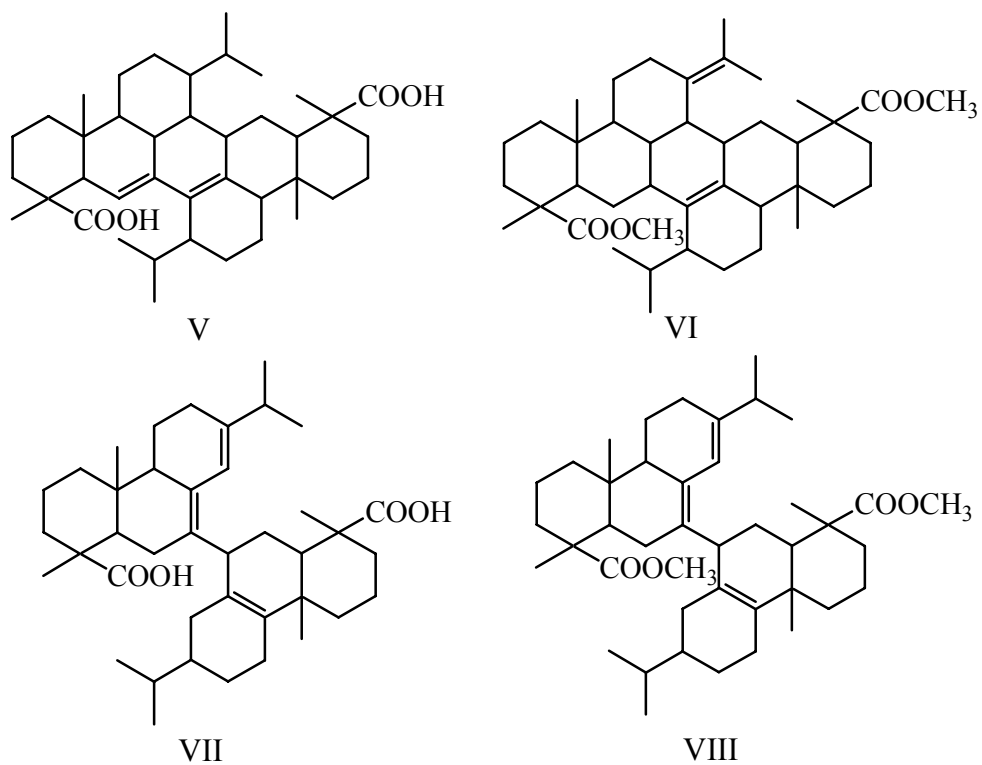


Рис. 1.18. Известные структуры димеров абиединовой кислоты

Практически наиболее важными являются реакции енового и диенового синтеза. Образование продуктов присоединения наблюдается в процессе получения полимеризованной канифоли. В этом случае молекулы смоляных кислот выступают одновременно в роли субстрата и реагента.

Смоляные кислоты ряда абиетана в диеновом синтезе используют в качестве диенокомпонентов. Поскольку только левопимаровая кислота полностью отвечает требованиям, предъявляемым к классическому диену, а именно планарной сопряженной системе двойных связей, принято считать, что реакции диенового синтеза проходят с участием этой кислоты. Рассмотренные выше закономерности изомеризации допускают возможность присутствия левопимаровой кислоты в равновесных смесях, однако убедительных доказательств к настоящему моменту не получено.

Первые сообщения о синтезе аддуктов смоляных кислот по реакции Дильса – Альдера известны с 30–40-х гг. XX в. Так, при нагревании левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом Б. А. Арбузовым [99] и впоследствии Л. Ружичкой была получена малеопимаровая кислота (рис. 1.19). С тех пор эта реакция часто являлась объектом исследований. Диеноаддукты и многие их производные нашли применение в технической химии при приготовлении проклеивающих составов для бумаги, лаков, красок и в других отраслях. Другим, не менее важным направлением является применение диеноаддуктов в качестве исходных материалов при разработке новых лекарственных средств. Значительный интерес представляют аддукты левопимаровой кислоты с хинонами – производные нафто- и антрахинонов с терпеноидным фрагментом, обладающие широким спектром биологической активности (цитостатической, противораковой, противовирусной, противовоспалительной, кардиостимулирующей и др.).

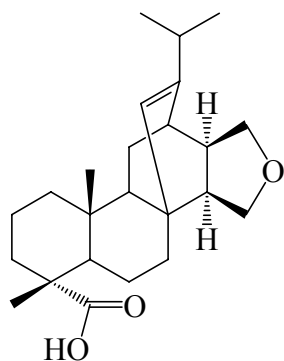


Рис. 1.19. Структурная формула малеопимаровой кислоты

Существует несколько возможностей получения диеноаддуктов. Левопимаровая кислота (классический диен) способна участвовать в диеновом синтезе в мягких условиях. Взаимодействие гладко

проходит с большинством диенофилов при температуре, близкой к 20°C. Реакции с такими активными диенофилами, как малеиновый ангидрид, сопровождаются значительным выделением тепла, по этой причине данные реакции часто проводят в растворителе. Левопимаровую кислоту выделяют из живицы и используют в чистом виде. Однако в ряде случаев выделение левопимаровой кислоты не требуется. В качестве сырья берут живицу, определяют содержание в ней левопимаровой кислоты, добавляют требуемое количество диенофила (иногда вносят растворитель). По окончании процесса диеноаддукт образует кристаллический осадок и может быть отделен [100].

Малеопимаровая кислота и продукты дальнейших превращений (эфиры, амиды и т. д.) находят применение в производстве стойких лаков, красок, смол, клеев, адгезивов [101].

Ряд работ посвящен диеновому синтезу левопимаровой кислоты с участием ациклических диенофилов [102]. Так, при взаимодействии левопимаровой кислоты с акрилонитрилом (кипячение в течение 3 ч) получена смесь продуктов, из которой хроматографически была выделена акрилонитрилпимаровая кислота ($R = H$, $R' = CN$).

Относительно недавно проведены исследования по использованию цеолитов NIC-2 β и HB в качестве катализаторов диенового синтеза, позволяющих во многих случаях понизить температуру и увеличить регио- и стереоселективность процесса [102]. При взаимодействии метилового эфира абиединовой кислоты на цеолитах с акролеином и α -метилакролеином протекают два конкурирующих процесса – еновая конденсация и диеновый синтез. С акролеином образуется в основном продукт еновой реакции, а в реакции с α -метилакролеином получают продукты енового и диенового типа с невысокими выходами.

Конденсация левопимаровой кислоты или ее метилового эфира с циклопентеноном (200°C) приводит к соединениям с углеродным скелетом стероидного строения (рис. 1.20) [102].

Диеновый синтез является перспективным направлением использования смоляных кислот для получения полимерных продуктов. Так, полимеризацией аддуктов абиединовой и левопимаровой кислот с диаллималеатом получены с хорошими выходами полимеры с низкой молекулярной массой, растворимые в полярных органических растворителях.

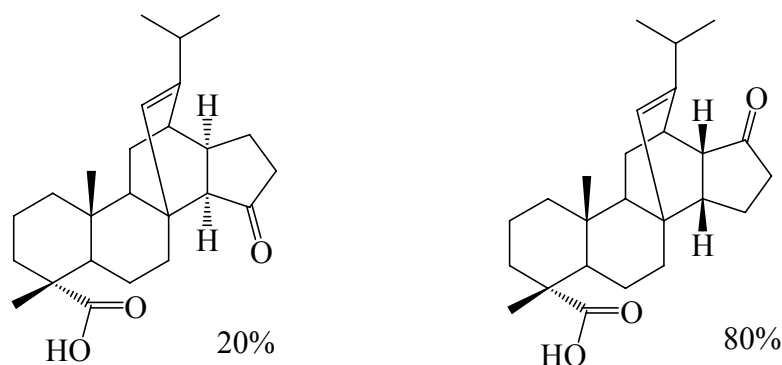


Рис. 1.20. Продукты конденсации левопимаровой кислоты или ее метилового эфира с циклопентеноном

Таким образом, диеноаддукты смоляных кислот и продукты их дальнейших превращений представляют значительный интерес в качестве промышленного сырья, а также для получения соединений многих структурных типов (в том числе потенциальных биологически активных веществ).

1.3.2. Модифицирование смоляных кислот канифоли с участием карбоксильной группы

Смоляные кислоты относятся к алициклическим карбоновым кислотам, карбоксильная группа вступает во многие реакции, свойственные этому классу соединений. Абиетиновая кислота является довольно слабой органической кислотой ($pK_a = 6,4$), дегидроабиетиновая кислота более сильная ($pK_a = 5,7$). Легко образуются соли смоляных кислот со щелочными и щелочно-земельными металлами, а также аммиаком и аминами. Присутствие метильной группы у атома углерода С-4 создает стерические затруднения и существенно влияет на реакционную способность карбоксильной группы.

Солеобразование. Соли тяжелых металлов и канифоли (резинаты) находят широкое применение в различных отраслях промышленности [27].

Одним из первых синтетических продуктов, полученных на основе канифоли, является плавеный резинат кальция, известный под техническим названием «отвержденная канифоль».

По сравнению с канифолью резинаты имеют низкое кислотное число, более высокую температуру плавления, лишены способности к кристаллизации и образуют растворы, обладающие повышенной вязкостью.

В зависимости от способа получения резинаты могут быть классифицированы как осажденные и плавленые. Осажденные резинаты получают путем взаимодействия соли щелочного металла канифоли с солями тяжелых металлов минеральных или низших карбоновых кислот. Процесс осаждения проводят обычно в водной среде или в среде органического растворителя. При осаждении резинатов из водных растворов образуются аморфные продукты, чаще всего кислые соли.

На практике резинаты получают в основном способом плавления, путем взаимодействия тонкодисперсных соединений металлов (оксидов, гидроксидов и солей) с расплавленной канифолью [7].

При использовании оксидов образуются резинаты, максимальное содержание металла в которых не превышает 30–50% от теоретически возможного содержания его в нейтральном резинате. Резинаты с более высоким содержанием металла получают в результате взаимодействия канифоли с пастами оксидов металлов. Содержание металла в резинате выше, если вместо оксидов металлов применять более реакционноспособные гидроксиды [103].

Этерификация канифоли и смоляных кислот. Среди производных смоляных кислот сложные эфиры занимают особое место, что связано, в первую очередь, с их специфическими свойствами, которые определяются как природой используемого спирта, так и канифольного сырья [104].

Низкая реакционная способность карбоксильной группы у третичного атома углерода в молекулах дитерпеновых трициклических карбоновых кислот обусловлена стерическими затруднениями, главным образом экранирующим эффектом соседней метильной группы. Следствием этого является необходимость соблюдения жестких условий для получения, например, эфиров с многоатомными спиртами и нитрилов смоляных кислот [23]. По этой же причине сложные эфиры смоляных кислот в условиях кислотного и щелочного катализа обладают высокой гидролитической устойчивостью и эффективны в качестве компонентов лаков и защитных покрытий.

Этерификация свободных смоляных кислот требует применения катализаторов и повышенных температур. Хорошие результаты получают при этерификации канифоли этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при повышенных температурах

(около 160°C). В указанных условиях в реакционной системе протекает ряд побочных процессов, таких как диспропорционирование, димеризация и декарбоксилирование. Это ведет к снижению выхода целевого эфира и усложняет процедуру его очистки.

Введение *n*-толуолсульфокислоты (0,1%) позволяет в значительной степени избежать протекания побочных процессов. Ряд эфиров (этиловый, пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, аллиловый и ментиловый) абиетиновой кислоты были получены с достаточно высокими выходами при кипячении абиетата натрия с соответствующим алкил-*n*-толуолсульфонатом в течение нескольких часов [23].

Промышленное получение метилабиетата, основанное на прямой этерификации живичной канифоли метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании, приводит к смеси метилдигидроабиетата и метилдегидроабиетата (рис. 1.21).

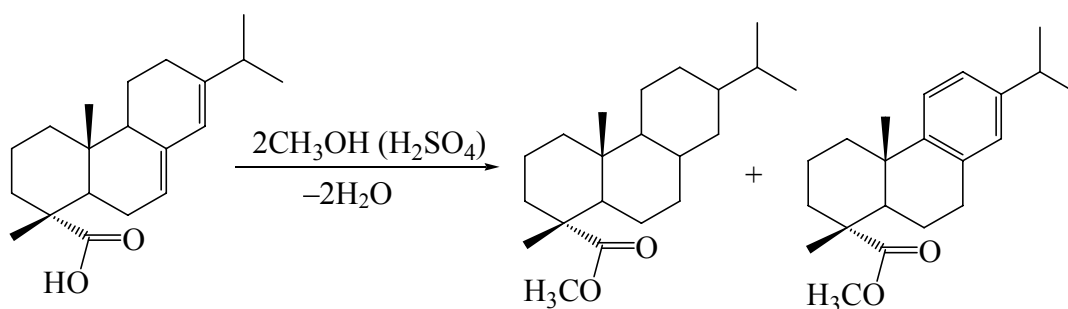


Рис. 1.21. Промышленный метод получения метилабиетата

При алкилировании резинатов щелочных металлов эпихлоргидрином [106] образуются эфиры, содержащие эпоксидный фрагмент (рис. 1.22).

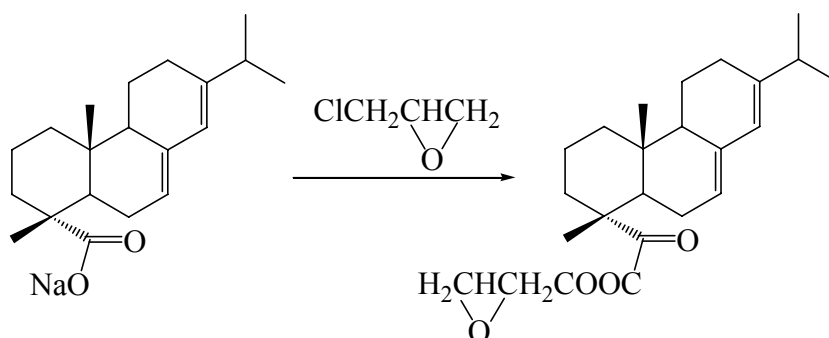


Рис. 1.22. Образование эфиров канифоли из эпихлоргидрина

Ангидриды смоляных кислот также могут быть использованы для получения эфиров. Для синтеза 6,6-диабьетата сахарозы ангидрид абиетиновой кислоты нагревали с сахарозой в безводном пиридине.

Указанным методом можно получить продукт с невысоким выходом (7–15%). В присутствии безводного хлорида цинка образовывался продукт с другими свойствами, хотя ИК-спектры обоих образцов идентичны. Метилловый, этиловый и фениловый эфиры абиетиновой кислоты были получены при взаимодействии соответствующих спиртов с ангидридом абиетиновой кислоты (табл. 1.17). Условия реакции более мягкие, чем при этерификации самих смоляных кислот.

Таблица 1.17

Этерификация некоторых спиртов ангидридом абиетиновой кислоты

Условия получения	Продолжительность реакции, ч	Температура, °С	Растворитель	Катализатор
Метилабиетат	30	65	Бензол	H ₂ SO ₄
Этилабиетат	20	78	Бензол	H ₂ SO ₄
Фенилабиетат	3	160	–	Гидрохинон

В производстве модифицированных синтетических смол большое значение приобрел пентаэритритовый эфир канифоли (рис. 1.23).

Пентаэритритовые эфиры канифоли отличаются большим блеском, прочностью, водо- и щелочестойкостью. Они обладают высокой адгезией к стали, защищая ее от коррозии. И. И. Бардышев с сотрудниками подробно изучили условия получения пентаэритритового эфира живичной канифоли и свойства получаемых продуктов и рекомендуют вести этерификацию при температуре 160–180°С в токе углекислого газа. При этом отмечается, что при данной температуре присутствие хлорида цинка в качестве катализатора не значительно ускоряет скорость реакции.

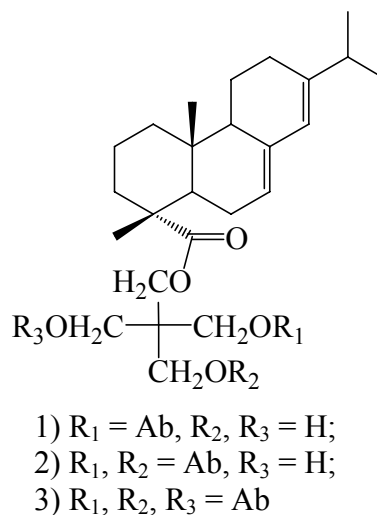


Рис. 1.23. Пентаэритритовый эфир живичной (талловой) канифоли

Использование $ZnCl_2$ эффективно лишь при температурах этерификации, близких к $260^\circ C$, в этом случае добавление уже $0,3\%$ $ZnCl_2$ сокращает длительность реакции на 1,5 ч. В то же время замечено отрицательное влияние $ZnCl_2$ на качество получаемого продукта – чем больше катализатора берется в реакцию, тем ниже температура каплепадения пентаэритритового эфира канифоли. Если в реакцию вводится 6% $ZnCl_2$, то конечный продукт представляет собой жидкость, что делает невозможным его использование в производстве синтетических смол.

Этерификация смоляных кислот многоатомными спиртами (глицерином, ксилитом, диэтиленгликолем и смесью многоатомных спиртов (пентаэритрит – глицерин – ксилит)) происходит при температуре $260\text{--}290^\circ C$.

Метиловые эфиры смоляных кислот (абиетиновой или гидроабиетиновой) нашли применение в парфюмерной промышленности при составлении парфюмерных композиций и мыльных отдушек в качестве душистого вещества и фиксатора запаха. Следует отметить, что эфир дегидроабиетиновой кислоты более устойчив к окислению и не изменяет цвета и запаха при хранении.

Азотсодержащие производные непосредственно из канифоли получить нельзя. Они могут быть синтезированы из ангидридов кислот канифоли по способу, разработанному ЦНИИЛХИ, – нагреванием экстракционной канифоли с уксусным ангидридом при $250^\circ C$ с удалением уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида.

Азотсодержащие продукты на основе канифоли могут использоваться в качестве стимуляторов роста растений, гербицидов, ингибиторов коррозии.

Продукты модифицирования смоляных кислот канифоли находят широкое применение во многих отраслях промышленности (табл. 1.18).

Таблица 1.18

Современные продукты переработки канифоли и области их применения

Продукт переработки канифоли	Область применения
Резинаты канифоли (соли смоляных кислот): – эмульгаторы (соли калия и натрия)	Производство синтетического каучука, компоненты моющих средств
– связующие (соли кальция, цинка, алюминия)	Производство красок и лаков

Продукт переработки канифоли	Область применения
– сиккативы (соли марганца, кобальта)	Производство красок, лаков, олиф
Амидоаммонийные соли малеинизированной канифоли	Шинная промышленность. Повышение адгезии резиновых смесей к металлокорду
Полимеризованная канифоль	Получение эфиров канифоли
Эфиры полимеризованной канифоли	Введение в состав клеев-расплавов. Получение смолы марок Элкан А-201, Элкан А-110
Клеи-расплавы на основе канифоли и ее эфиров	Производство древесных плит, мебели, полиграфической продукции
Проклеивающие вещества (аналоги Sacocell-309)	Проклейка бумаги и картона в нейтральной среде
Полиаминоамиды смоляных кислот канифоли (полиамидные смолы)	Производство бумаги и картона с улучшенными прочностными и гидрофобными свойствами

Одним из наиболее актуальных направлений использования продуктов модификации канифоли, на наш взгляд, является целлюлозно-бумажная промышленность.

Таким образом, современные способы модифицирования смоляных кислот канифоли позволяют получать разнообразные ценные продукты, отличающиеся физико-химическими свойствами и областью применения. Особый научный и практический интерес представляют модифицированные смоляные кислоты, оказывающие гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Совершенствование этого направления позволит обеспечить концептуальное развитие теории и технологии создания высокоэффективных продуктов, лишенных недостатков, характерных для синтетических проклеивающих веществ.

1.4. ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ НА БУМАГУ И КАРТОН

При получении высококачественных видов бумаги и картона широко применяют химические вещества, проявляющие функциональные (упрочняющие и гидрофобизирующие) и процессные (структурообразующие, флокулирующие, коагулирующие,

пептизирующие и др.) свойства. Особое значение в технологии бумаги и картона имеют функциональные вещества, использование которых позволяет придать готовой продукции необходимую прочность в сухом и во влажном состояниях и требуемые водоотталкивающие свойства (впитываемость при одностороннем смачивании не более 70 г/м^2 и степень проклейки по штриховому методу не менее 1,8 мм).

Современные теоретические представления о процессах, механизмах и коллоидно-химических взаимодействиях, протекающих в бумажных массах, свидетельствуют о том, что для одновременного придания бумаге и картону высоких показателей качества (в особенности комплекса «прочность – гидрофобность») целесообразно последовательно вводить в волокнистые суспензии (целлюлозные или макулатурные) необходимые количества функциональных веществ – упрочняющих и гидрофобизирующих. Последовательность их внесения в волокнистые суспензии и их содержание в бумажных массах оказывают существенное влияние на прочность и гидрофобность бумаги и картона. Кроме того, качество готовой продукции зависит от структуры, строения и физико-химических свойств применяемых химических веществ. Основными протекающими процессами являются упрочнение и гидрофобизация.

Известно [107], что для получения высококачественных видов бумаги и картона, обладающих необходимыми прочностью и гидрофобностью, используют два вида функциональных веществ: первое вещество – упрочняющее; второе – гидрофобизирующее. В обоих случаях эти вещества участвуют во взаимодействии с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) волокон:

– первый вид взаимодействия – при упрочнении (применяются химические вещества, оказывающие упрочняющее действие на бумажные массы), когда доминирует электростатическое взаимодействие гидроксильных групп волокон с азотсодержащими группами (например, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ и др.), присутствующими в структуре полимерного соединения; следствием этого является образование дополнительных связей между волокнами, что приводит к упрочнению бумаги и картона;

– второй вид взаимодействия – при гидрофобизации (используются синтетические химические вещества (например, разнооб-

разные эмульсии димеров алкилкетенов (АКД)), придающие бумаге и картону водоотталкивающие свойства), когда доминируют химические взаимодействия гидроксильных групп волокон с АКД; образовавшиеся бета-кетоефиры придают бумаге и картону требуемые водоотталкивающие свойства.

До настоящего времени проблема эффективного применения двух функциональных веществ (первое вещество – упрочняющее; второе – гидрофобизирующее) является нерешенной, так как процессы упрочнения и гидрофобизации являются конкурирующими. Нами выдвинута научная гипотеза о возможности получения нового полимерного соединения, учитывающего свойства известных индивидуальных соединений, но оказывающего одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Такое соединение должно обладать бифункциональными свойствами. Для его получения нами проведен анализ литературы [108–127] по теории и технологии получения функциональных веществ и применения их для упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона.

1.4.1. Канифольные продукты с гидрофобизирующим действием на бумагу и картон

Проблема придания бумаге и картону гидрофобных свойств не теряет своей значимости ввиду того, что стадия проклейки является одной из важнейших технологических операций при получении клееных видов бумаги и картона. На их долю приходится около 80% продукции [108], производимой на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности.

К веществам на основе канифольных продуктов относятся модифицированная и немодифицированная канифоль (живичная, талловая и экстракционная), талловый пек, клеи-пасты из канифоли (усиленные и неусиленные), порошкообразные клеи (усиленные и неусиленные) и композиционные клеи на основе канифольных и других гидрофобизирующих материалов. Особый интерес представляют нейтральные и высокосмоляные продукты модификации смоляных кислот канифоли, используемые для проклейки бумаги и картона в кислой и нейтральной средах соответственно.

Проклеивающие вещества на канифольной основе представляют основной класс соединений, применяемых для придания

бумаге и картону гидрофобных свойств в результате проклейки волокнистой суспензии (целлюлозной и/или макулатурной) в кислой и нейтральной средах [108]. Их получают из немодифицированной и модифицированной канифоли.

По традиционной технологии [108] для приготовления клея из немодифицированной канифоли ее переводят в растворенное состояние, обработав щелочным реагентом (гидроксидом или карбонатом натрия). В зависимости от степени нейтрализации смоляных кислот канифоли получают бурый, белый и высокосмоляной клей. В буром клее достигается максимальная нейтрализация, а в высокосмоляном – минимальная. При частичной нейтрализации свободных смоляных кислот (70–90%) получают так называемый белый клей. Наличие в клее-пасте неомыленных смоляных кислот оказывает существенное влияние на свойство клея и, следовательно, технологию его применения. По своим проклеивающим свойствам белый клей превосходит бурый, однако его недостатками, на наш взгляд, являются невысокая агрегативная устойчивость и склонность к смоляным затруднениям.

Повышенной проклеивающей способностью обладает высокосмоляной клей, содержание свободных смоляных кислот в котором достигает 80%. С целью увеличения стабильности и агрегативной устойчивости таких клеев используют специальные химические эмульгаторы (казеинат натрия, казеинат аммония, окисленный воск и др.). Применение высокосмоляного клея позволяет перевести процесс проклейки в нейтральную область (рН 6,5–7,2).

В настоящее время развивается направление по созданию композиционных клеев, использование которых позволяет усилить гидрофобные свойства малоэффективных проклеивающих материалов, улучшить другие свойства клееных видов бумажной и картонной продукции [109, 110].

Модифицированная канифоль. Как указано выше, проклеивающие материалы на канифольной основе не теряют своей актуальности для придания бумаге и картону гидрофобных свойств, но наряду с этим канифоль (живичная, талловая и экстракционная), представляющая смесь изомерных монокарбоновых кислот с двумя двойными связями, обладает высокой реакционной способностью, что является ее основным недостатком в технологии бумаги и картона.

С целью устранения вышеописанных отрицательных свойств канифоли проводят ее модифицирование следующими методами: гидрированием, диспропорционированием, полимеризацией, конденсацией с непредельными соединениями (малеиновой, фумаровой и другими кислотами и их ангидридами), этерификацией [111]. Способы получения гидрированной, диспропорционированной и полимеризованной канифоли рассматриваются в главе 3. Модифицирование канифоли способствует значительному улучшению потребительских и эксплуатационных свойств проклеивающих веществ и расширению возможности их использования при производстве массовых и специальных видов бумаги и картона [108]. Кроме того, модифицированные виды канифоли обладают более высокой проклеивающей эффективностью и при расходе 1,5–2,0% к массе абсолютно сухого вещества имеют такие же показатели степени проклейки бумаги, как немодифицированная канифоль при расходе 2,5–3,0% [112].

Как было отмечено, одним из видов модифицированной канифоли является этерифицированная канифоль. При прямой этерификации канифоль нагревают с избытком спирта до температуры 260–300°C, причем с многоатомными спиртами реакция проходит легче, чем с одноатомными.

К косвенному методу получения эфиров канифоли относится процесс конденсации канифоли с моноэфирами малеиновой или фумаровой кислоты и одно-, двух- и трехатомными спиртами: метиловым, этиловым, изопропиловым и др., а также этиленгликолем, диэтиленгликолем, глицерином и др. Получение готового продукта осуществляется в две стадии. На первой стадии этерификацией синтезируют модифицирующий агент в виде моноэфира малеиновой или фумаровой кислоты. На второй стадии (диеновом синтезе) получают сложный эфир канифоли, в котором карбоксильная группа смоляной кислоты не блокирована эфирной связью и может быть нейтрализована (полностью или частично) гидроксидом натрия с образованием так называемых укрепленных или усиленных клеев в виде клея-пасты с содержанием сухих веществ $(70 \pm 3)\%$ [108]. Эфиры канифоли имеют низкое кислотное число, высокую температуру плавления, повышенную вязкость, высокую растворимость во многих органических растворителях. Такие свойства проклеивающих веществ, как водо-, кислото- и щелочестойкость, имеют важное значение для проклейки бумаги и картона [111].

На ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь) совместно с Центральным научно-исследовательским институтом бумаги разработан и внедрен способ получения проклеивающей композиции на основе модифицированной талловой канифоли (укрепленный клей-паста марки ТМ или ЭМ в случае использования модифицированной экстракционной канифоли). Содержание сухих веществ и свободных смоляных кислот в полученных проклеивающих веществах составляет $(70 \pm 3)\%$ и 5–16% соответственно [108]. Способ заключается в получении аддукта моноэтилцеллозольвового эфира малеопимаровой кислоты по схеме с последующим его «омылением» гидроксидом натрия (рис. 1.24).

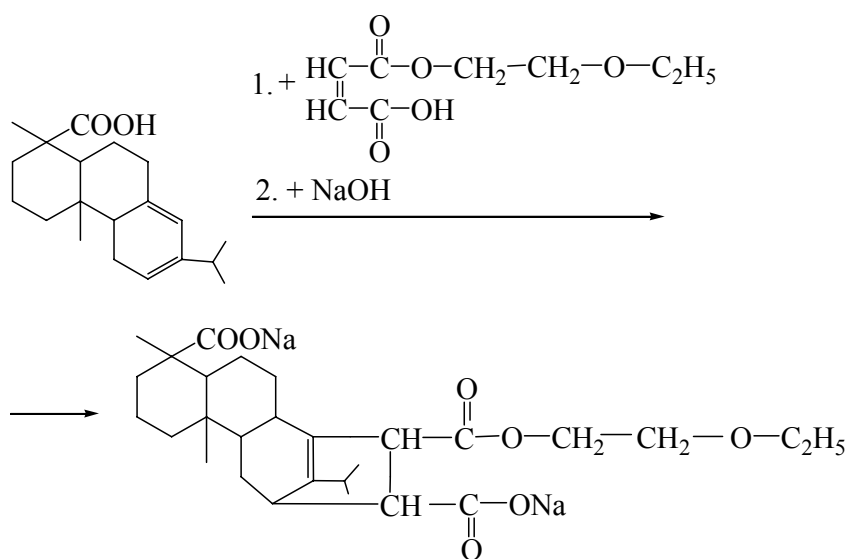


Рис. 1.24. Схема получения укрепленного клея-пасты марки ТМ

Сопоставительный анализ литературы показал, что кроме клеев марок ТМ и ЭМ к эффективным проклеивающим материалам для проклейки в кислой среде относится укрепленный клей отечественного производства ТМВС-2, который получают путем модификации талловой канифоли моноэфирами малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ и последующей нейтрализации смоляных кислот едким натром до содержания свободных смоляных кислот 5–10%. При этом степень проклейки при использовании клея ТМВС-2, как утверждают разработчики [113], повышается на 11–25%. Кроме того, авторы отмечают, что клеевые эмульсии на основе этерифицированной канифоли отличаются стабильностью, агрегативной устойчивостью, хорошей совмести-

мостью с различными видами волокнистых полуфабрикатов, наполнителями и коагулянтами, а также возможностью экономии (до 25–45%) проклеивающего агента по сравнению с обычной канифолью. Однако при этом наблюдаются завышенный расход коагулянта и низкое удержание частиц клеевого осадка в структуре бумажного полотна [108].

Следовательно, наиболее эффективным методом использования канифоли является модифицирование смоляных кислот канифоли непредельными соединениями.

Различают три основных способа конденсации канифоли с непредельными соединениями: диеновый синтез по Дильсу – Альдеру (взаимодействие веществ, имеющих сопряженную двойную связь, с α -, β -ненасыщенными карбоновыми кислотами или их ангидридами); конденсация канифоли с формальдегидом или формальдегидными смолами; сочетание первого и второго способов [108].

Для конденсации по реакции Дильса – Альдера применяют фумаровую, малеиновую, акриловую, итаконовую, цитраконовую кислоты, малеиновый и цитраконовый ангидриды. Реакцию модифицирования канифоли малеиновым ангидридом российские [114] и китайские [115] ученые рекомендуют осуществлять при температуре 180–220°C. При этом содержащиеся в канифоли абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты изомеризуются в левопимаровую кислоту, которая и вступает в реакцию конденсации с образованием малеопимаровой кислоты [111].

Реакция модифицирования смоляных кислот живицы (или терпентина) малеиновым ангидридом при температуре 150–220°C с последующей нейтрализацией полученного продукта гидроксидом натрия лежит в основе процесса получения укрепленного клея марки ЖМ. Укрепленный пастообразный клей содержит $(70 \pm 3)\%$ сухих веществ и 5–16% свободных смоляных кислот [108].

Известно [111], что канифольно-фумаровые аддукты получают путем сплавления фумаровой кислоты с канифолью при температуре 170–200°C, при этом количество малеиновой и фумаровой кислот, необходимое для модификации, составляет 3%. Температура размягчения продукта повышается до 79°C, кислотное число – до 185,3 мг КОН/г, а наличие свободной фумаровой или малеиновой кислоты отрицательно влияет на качество аддукта и получаемого из него клея.

Исследователями Института макромолекулярной химии имени Петру Пони (Румыния) [116] изучен процесс поликонденсации аддуктов абиетиновой кислоты (малеопимаровой и акрилопимаровой кислот), полученных по реакции Дильса – Альдера, и адипиновой кислоты с триэтилентетрамином и эпихлоргидрином (рис. 1.25 и 1.26), который позволяет получать полиамидоимиды с рядом свойств, имеющих практическое значение в технологии бумаги и картона (растворимость в воде, катионная активность, термореактивность, характерная для эпоксидных соединений, гидрофобизирующая способность и повышение прочности во влажном состоянии).

Продукты сополиконденсации малеопимаровой (или акрилопимаровой) и адипиновой кислот с триэтилентетрамином (рис. 1.25) получали в среде азота при температуре 145–200°C в течение 150–270 мин при мольном соотношении смесь кислот : триэтилентетрамин, равном 1 : 1.

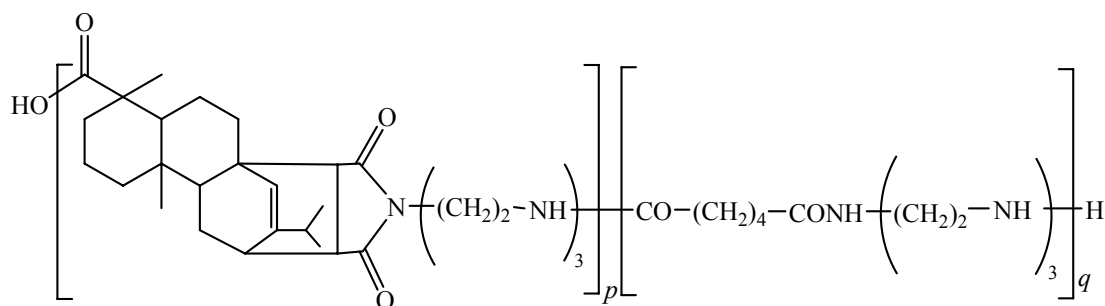


Рис. 1.25. Структура продуктов поликонденсации малеопимаровой и адипиновой кислот с триэтилентетрамином

Для придания им термореактивности в систему при температуре 60–72°C вводили эпихлоргидрин (рис. 1.26) в соотношении эпихлоргидрин : триэтилентетрамин, равном 2 : 1, и выдерживали 35–45 мин. После чего путем добавления в реакционную массу воды до содержания сухих веществ около 12% реакцию останавливали.

Вышеописанный способ получения аддуктов абиетиновой кислоты является, по нашему мнению, достаточно сложным, что стало одной из причин разработки нами технологического режима производства упрочняющего вещества на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина, модифицированного аминокнами смоляных кислот канифоли. Такой методологический прием позволит получить новое вещество, способное, на наш взгляд, оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон.

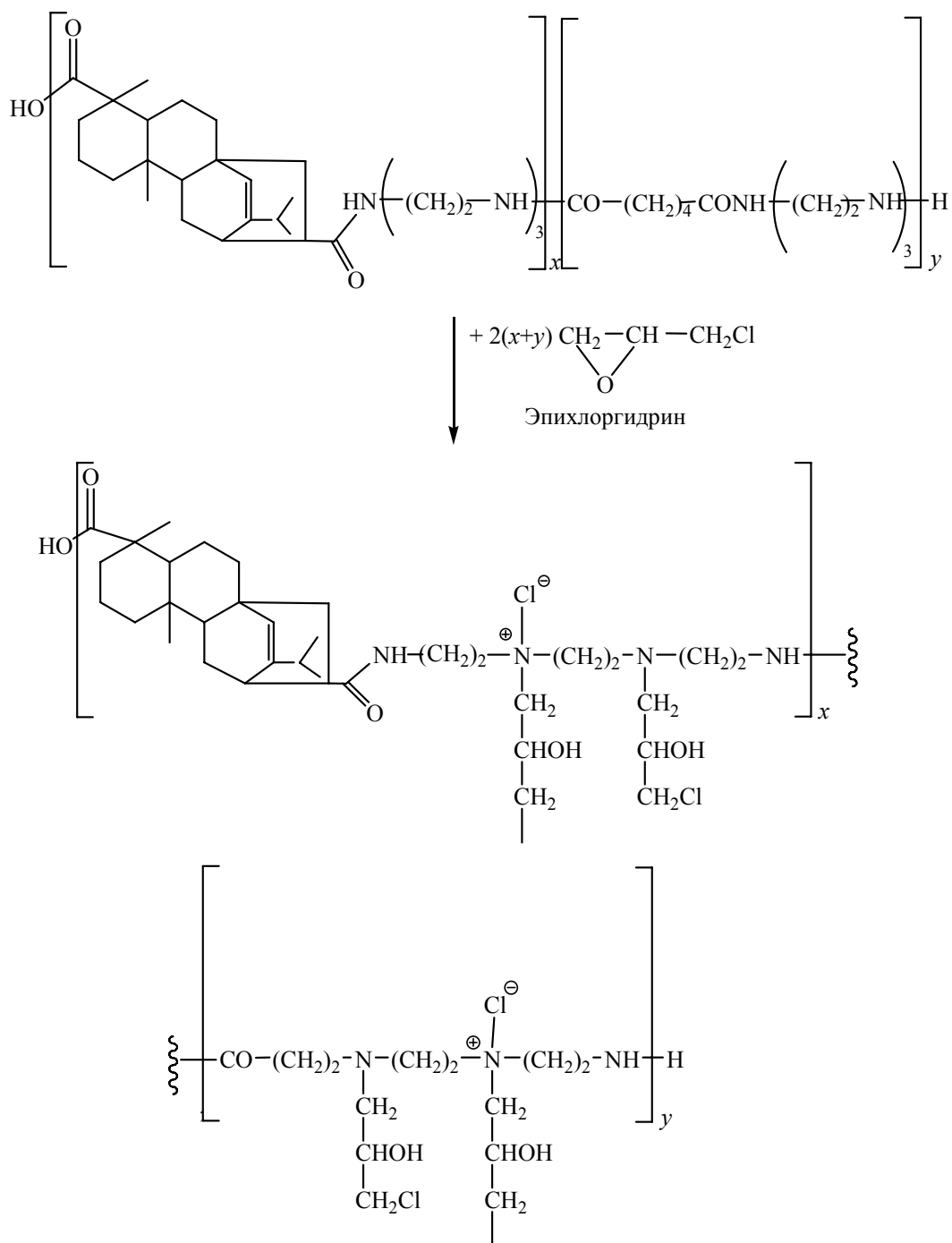


Рис. 1.26. Схема образования замещенного эпихлоргидрином продукта поликонденсации акрилопимаровой и адипиновой кислот с триэтилтетраамином

В отличие от модифицирования канифоли путем диенового синтеза конденсация канифоли с формальдегидом или формальдегидными смолами, а также в сочетании с фумаровой кислотой или

малеиновым ангидридом позволяет получать проклеивающие композиции с повышенной гидрофобизирующей способностью и пониженным пенообразованием, что приводит, по мнению автора [108], к снижению расхода проклеивающего материала и коагулянта.

Современный этап развития целлюлозно-бумажной промышленности, благодаря разработке и внедрению высокосмоляных клеев, характеризуется переходом от традиционного режима проклейки в кислой среде на проклейку в нейтральной среде.

Заслуживает внимания клеевая эмульсия Sacocell-309 [117], масштабное производство которой осуществлялось в XX в. австрийской фирмой Krems Chemie. Эмульсия обладала невысоким сроком хранения (не более трех месяцев) и пониженной морозостойкостью (-5°C). Эти два сдерживающих фактора привели, по нашему мнению, к созданию нового класса проклеивающих веществ на основе димеров алкилкетенов.

Проклеивающие вещества, полученные на основе димеров алкилкетенов, проявляют высокую эффективность в том случае, когда их вводят в целлюлозные суспензии в нейтральной среде (рН 6,8–7,3). Протекающая химическая реакция этих соединений с гидроксильными группами целлюлозных волокон способствует образованию бета-кетозэфиров. Последние придают бумаге и картону гидрофобность. В то же время эти проклеивающие вещества являются малоэффективными для макулатурных масс, из которых большинство гидроксильных групп «заблокировано» частицами ранее введенных химических веществ (проклеивающих, упрочняющих, влагопрочных и наполнителей).

Недостатки, характерные для клеевой эмульсии Sacocell-309 (низкая морозостойкость, избирательная проклеивающая способность, небольшой срок хранения, использование для стабилизации дорогостоящего импортного поверхностно-активного вещества), отсутствуют у клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н, способ получения которой предложили авторы патента в 1999 г. [118]. Укрепленный клей ТМВС-2Н для нейтральной проклейки бумажной массы представляет собой продукт, полученный путем модифицирования талловой канифоли моноэфиром малеинового ангидрида с первичными жирными спиртами фракции C_{10} – C_{18} с последующей нейтрализацией до содержания свободных смоляных кислот 40–50% и стабилизацией раствором казеината аммония.

Вышеописанная клеевая канифольная композиция, наряду с высокими проклеивающими свойствами, имеет недостаток – высокий расход дорогостоящего казеина. Для решения данной проблемы коллективом белорусских ученых в 2006 г. [113] предложен способ получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н с применением модификатора, представляющего собой продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином, что позволило улучшить проклеивающие свойства по сравнению с ТМВС-2Н и использовать ее для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде при одновременном снижении удельных расходных норм электролита.

Таким образом, благодаря высокой реакционной способности смоляных кислот канифоли, обусловленной наличием в их составе сопряженных двойных связей, можно проводить их модифицирование различными методами с целью устранения отрицательных физико-химических свойств при одновременном улучшении их проклеивающих свойств.

На наш взгляд, перспективным является направление, связанное с использованием смоляных кислот в составе новых соединений, отличающихся от известных полимерных соединений совмещением в их структуре смоляных кислот, оказывающих гидрофобное действие на бумагу и картон, и полимерной части соединения, отвечающей за упрочнение бумаги и картона благодаря присутствию азотсодержащих групп (аминных $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ и амидных $-\text{CONH}-$).

1.4.2. Механизм одновременного упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона

Для упрочнения бумаги и картона применяют, как правило, модифицированные виды крахмала или синтетические вещества; наличие в их структуре азотсодержащих групп способствует процессу образования дополнительных связей, что, в свою очередь, положительно сказывается на прочностных характеристиках готовой продукции. Кроме того, широко используют синтетические эмульсии АКД, эффективность которых заметно снижается при замене первичного волокнистого полуфабриката (целлюлозы) на вторичный (макулатуру).

Поскольку дефицитность и высокая стоимость целлюлозного сырья вынуждают расширять область применения макулатурного

сырья, то особенную актуальность приобретают, по нашему мнению, проклеивающие вещества, полученные на основе канифоли.

В сложившейся ситуации выдвинуто предположение, что полимер на основе дикарбоновой кислоты (фумаровой, адипиновой, янтарной, малоновой или малеиновой) и полиэтиленполиамины (диэтилентриамина или триэтилентетрамина), модифицированный амидами смоляных кислот канифоли, будет оказывать на бумагу и картон упрочняющее (за счет амино- ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$), способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы) и гидрофобизирующее действие (благодаря наличию в структуре полимера гидрофобных участков амидов смоляных кислот, а также свободных смоляных кислот, присутствующих в полимере).

Предлагаемый механизм (рис. 1.27) электростатического взаимодействия (образования водородных связей) азотсодержащих групп полимера с отрицательно заряженными гидроксильными группами волокон не противоречит, а дополняет современные теоретические представления о процессах и явлениях, протекающих в бумажных массах (целлюлозных и макулатурных) в присутствии функциональных и процессных химических веществ.

Для синтеза бифункционального полимера, способного дополнительно оказывать, кроме упрочняющего, гидрофобизирующее действие, в его структуру были введены модифицированные смоляные кислоты канифоли, в качестве которых, по нашему мнению, было целесообразным использовать аминоксиды смоляных кислот канифоли.

Как правило, амиды получают действием аммиака на галогенангидриды, ангидриды и сложные эфиры карбоновых кислот [119]. Считается, что наиболее удобный метод получения амидов – взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком (или аминами).

В связи с тем, что смоляные кислоты представляют собой монокарбоновые кислоты гидрофенантренового ряда, карбоксильная группа в молекулах которых расположена у третичного атома углерода, описанные выше методы получения амидов применимы и к ним, однако затруднены. Следовательно, увеличения реакционной способности смоляных кислот достигают путем превращения карбоксильной группы в химически более активную группу: ангидридную [120], галогенангидридную [105, 121, 122] или эфирную [123, 124].

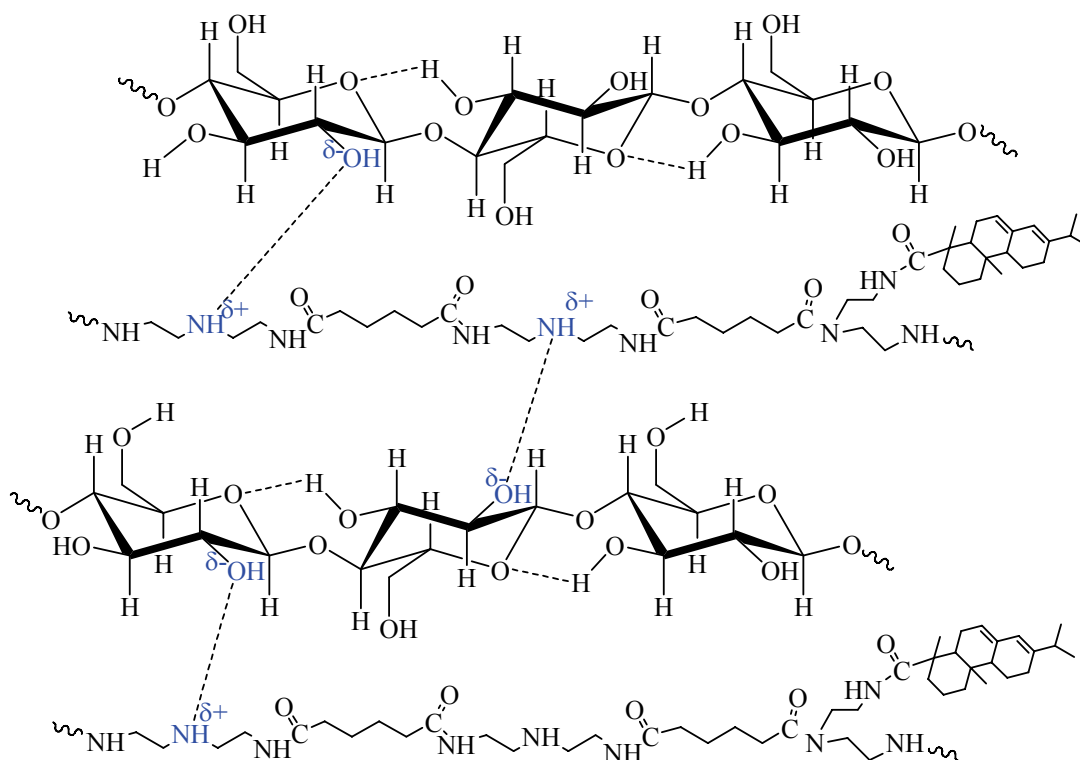


Рис. 1.27. Предполагаемый механизм электростатического взаимодействия азотсодержащих групп полиамидной смолы с отрицательно заряженными гидроксильными группами волокон

Амид дегидроабиетиновой кислоты может быть получен из хлорангидрида дегидроабиетиновой кислоты путем обработки кислоты хлористым тионилем в среде бензола с последующей обработкой полученного хлорангидрида смесью этилендиамина и триэтиламина в растворе тетрагидрофурана при температуре [121, 122].

Известно [125] получение амида пимаровой кислоты через промежуточную стадию образования хлорангидрида посредством обработки кислоты хлористым тионилем в трихлорэтилене с последующим действием концентрированного водного раствора аммиака на раствор хлорангидрида пимаровой кислоты в гексане.

Существует также способ получения амидов смоляных кислот, в частности дегидроабиетиновой, путем обработки ее метилового эфира [126] этаноламином или диэтаноламином [127].

Однако вышеперечисленные методы получения амидов используют, как правило, только в лабораторных условиях при получении небольших количеств веществ. Применение же данных

многостадийных способов для получения амидов в промышленных условиях сопряжено с технологическими трудностями.

Таким образом, полимеры, оказывающие на бумагу и картон упрочняющее действие, должны быть катионными, неограниченно смешиваемыми с водой и термостабильными при температуре 105°C и более. Научный и практический интерес представляют азотсодержащие макромолекулярные продукты, содержащие в составе производные смоляных кислот, так как они способны одновременно оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие, что, в свою очередь, может положительно влиять на качество бумаги и картона и на технологический процесс их получения.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Высокая реакционная способность смоляных кислот канифоли позволяет получить на ее основе большое количество разнообразных продуктов, применяемых в целлюлозно-бумажной, полиграфической, лакокрасочной, резинотехнической, машиностроительной, мебельной и других отраслях промышленности.

2. Современные теоретические представления и технологии модифицирования смоляных кислот канифоли основываются на накопленном 200-летнем опыте и достижениях ученых многих стран. Многие технологии внедрены в производство. В настоящее время ведущие производители модифицированной канифоли ориентированы на использование не только живичной (природного продукта), но и талловой (побочного продукта сульфат-целлюлозного производства) и экстракционной (продукта экстракции пневого осмола) канифоли. Независимо от способа получения канифоли (живичной, талловой или экстракционной) ее основным компонентом являются смоляные кислоты, содержащиеся в количестве 75–98%. На долю остальных компонентов, представляющих собой смесь жирных кислот, нейтральных и окисленных веществ, приходится 2–25%.

3. Живичная, талловая и экстракционная виды канифоли имеют идентичный химический состав и отличаются содержанием входящих в них компонентов. Их объединяет то, что все они содержат сопоставимое количество смоляных кислот (12 видов: левопима-

ровую, неоабиетиную, палюстровую, абиетиную, дегидроабиетиную, Δ^7 -дигидроабиетиную, $\Delta^{8(14)}$ -дигидроабиетиную, тетрагидроабиетиную, $\Delta^{8(9)}$ -изопимаровую, пимаровую, изопимаровую и сандаракопимаровую). При определенных условиях смоляные кислоты подвергаются модифицированию.

4. Известные методы модифицирования смоляных кислот канифоли основаны на протекании процессов гидрирования, диспропорционирования, этерификации, полимеризации и поликонденсации. Однако они не рассматривают, по нашему мнению, возможность модифицирования смоляных кислот канифоли двумя новыми способами, когда происходит их химическое взаимодействие с моноэтаноламином (первый способ) и процесс их поликонденсации протекает в расплаве (второй способ).

5. В данной монографии представлены результаты исследования модифицирования канифоли по указанным двум новым методам, а также изучения свойств полученных продуктов и особенностей их применения по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям при получении бумаги и картона из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов.

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОАМИДАМИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

2

2.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ

Как было отмечено ранее, процессы упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона являются конкурирующими. Поэтому проблема одновременного придания бумаге и картону требуемых прочности и гидрофобности является актуальной, особенно при увеличении объемов потребления макулатуры в качестве волокнистого сырья и эмульсий АКД для гидрофобизации при производстве высококачественных видов бумажной и картонной продукции.

Считается, что при использовании АКД в технологии бумаги и картона наблюдается ухудшение гидрофобных свойств готовой продукции при ее хранении из-за проявляющегося нежелательного процесса «расклейки» вследствие гидролиза эфирных связей.

Следовательно, разработка продуктов на основе модифицированной канифоли не теряет своей актуальности и представляет собой

перспективное направление в химии синтетических функциональных веществ для целлюлозно-бумажной промышленности.

Одним из способов решения данных проблем, по нашему мнению, является разработка бифункционального вещества, способного одновременно оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие. Это, в свою очередь, позволит заменить или уменьшить расходы импортных упрочняющих веществ и сэкономить импортные гидрофобизирующие вещества, а также улучшить процесс проклейки.

При разработке нового упрочняющего вещества сформулированы требования, предъявляемые к функциональным веществам для упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона, а проведенные исследования позволили получить продукт с комплексом физико-химических свойств, а именно:

- неограниченная смешиваемость с водой;
- кислотное число 20–40 мг КОН/г;
- содержание сухих веществ 10–12%;
- устойчивость раствора во времени;
- положительный дзета-потенциал.

Сведения о получении и применении полиамидной смолы на основе дикарбоновой кислоты и полиэтиленполиамина, модифицированной амидами смоляных кислот канифоли, как бифункционального вещества, используемого в технологии бумаги для упрочнения и гидрофобизации, отсутствуют. Однако известно [128], что аддукты, полученные в результате реакции Дильса – Альдера между абиетиновой кислотой и диенофилами (акриловая кислота, малеиновый ангидрид), могут применяться в качестве сырья для синтеза полимеров, которые в дальнейшем подвергают взаимодействию с эпихлоргидрином. Водные растворы таких полимеров в технологии бумаги оказывают гидрофобизирующее и упрочняющее действие. Существенным недостатком получения таких полимеров является использование в процессе синтеза высокотоксичного и огнеопасного эпихлоргидрина (2-хлорметилоксирана), который может негативно влиять на организм человека.

Следовательно, получение полиамидной смолы с бифункциональными свойствами (первое вещество – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее) без использования эпихлоргидрина представляет научный и практический интерес.

2.1.1. Изучение процесса получения полиамидной смолы с бифункциональными свойствами на основе фумаровой кислоты

Анализ научной литературы [129–135] и практический опыт целлюлозно-бумажных предприятий свидетельствуют о том, что вещества, имеющие в своем составе аминные ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$) и/или амидные ($-\text{CONH}-$) группы, способны образовывать прочные водородные связи с активными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы. Поэтому азотсодержащие вещества широко применяются для придания бумаге и картону большей механической прочности, особенно при использовании макулатурного сырья, применение которого позволяет уменьшить себестоимость вырабатываемой продукции, однако снижает ее прочностные показатели качества.

Поскольку процессы упрочнения и гидрофобизации являются конкурирующими, то целесообразно, на наш взгляд, ввести в структуру полиамидной смолы смоляные кислоты для дополнительного придания упрочняющему веществу гидрофобизирующих свойств. Следовательно, полиамидные смолы на основе фумаровой кислоты, смоляных кислот канифоли и полиэтиленполиамина, исходя из их химического строения, могут найти применение в технологии бумаги и картона как бифункциональные вещества.

Поликонденсация фумаровой кислоты и полиэтиленполиаминов. При поликонденсации фумаровой кислоты и полиэтиленполиаминов структуру полиамидов № 1 и 2 можно представить следующим образом (рис. 2.1) [136, 137].

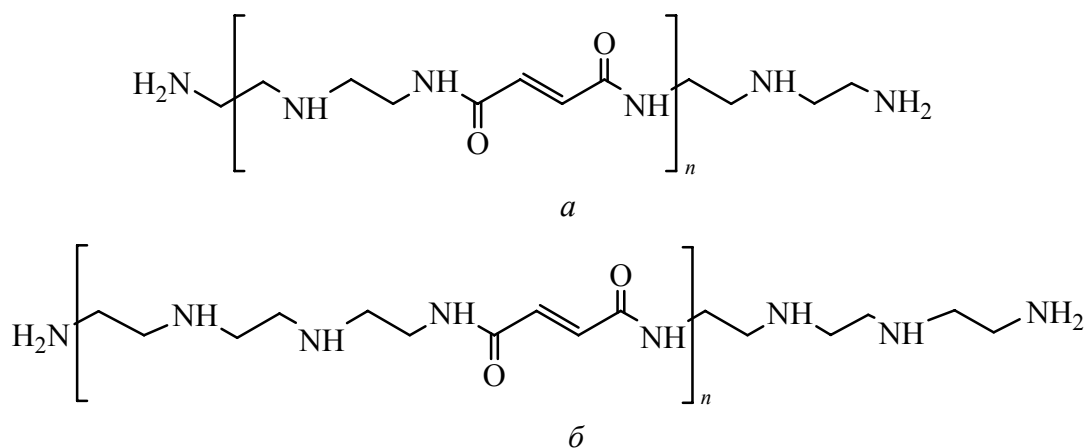


Рис. 2.1. Структура полиамидов № 1 (а) и 2 (б)

Синтез продуктов взаимодействия фумаровой кислоты и полиэтиленполиаминов (диэтилентриамина и триэтилентетрамина) осуществляли равновесной поликонденсацией в расплаве [110, 136] в соответствии с представленной на рис. 2.2 схемой синтеза.

Реакцию поликонденсации фумаровой кислоты с диэтилентриамином (или триэтилентетрамином) проводили в трехгорлой колбе, помещенной в масляную баню и снабженной перемешивающим устройством, термометром и ловушкой Дина – Старка. С целью образования линейного полимера, растворимого в воде [133, 138–140], синтез осуществляли при температуре 160°C и мольном соотношении фумаровая кислота : полиэтиленполиамин, равном 1,00 : 1,05. Процесс образования полиамидов контролировали по объему выделившейся воды, определяющему конверсию реагентов (рис. 2.3, *a*), а также по изменению кислотного числа реакционной массы (рис. 2.3, *б*) после отбора проб через каждый час. Процесс поликонденсации выполняли до незначительного изменения кислотного числа реакционной смеси. По окончании синтеза были получены продукты темно-коричневого цвета, растворимые в воде, – полиамиды № 1 и 2.

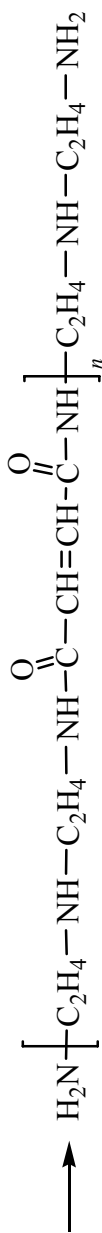
Установлено (рис. 2.3, *a*), что синтез полиамидов фумаровой кислоты протекал интенсивно в первые 2–3 ч, далее скорость реакции замедлялась, поэтому для достижения максимальной конверсии реагентов заключительную стадию синтеза целесообразно проводить при пониженном давлении.

Присутствие аминамино- ($-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$) в структурах синтезированных полиамидов фумаровой кислоты № 1 и 2 определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (США, Thermo Scientific) с приставкой НПВО с кристаллом Ge с разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $675\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Широкие полосы поглощения (рис. 2.4) при длинах волн 3283 и 3420 см^{-1} в полиамиде № 1 (рис. 2.4, ИК-спектр 1) и 3286 и 3423 см^{-1} в полиамиде № 2 (рис. 2.4, ИК-спектр 2) свидетельствовали о наличии в их структурах вторичной аминаминогруппы $-\text{NH}-$ полиэтиленполиамина. Полосы поглощения при длинах волн 1645 и 1558 см^{-1} в полиамиде № 1 и 1639 и 1558 см^{-1} в полиамиде № 2 характерны для валентных колебаний группы $>\text{C}=\text{O}$ во вторичном амиде.



Фумаровая кислота

Диэтилентриамин



Полиамид фумаровой кислоты и диэтилентриамина (полиамид № 1)

a



Фумаровая кислота

Триэтилентетрамин



Полиамид фумаровой кислоты и триэтилентетрамина (полиамид № 2)

б

Рис. 2.2. Схема синтеза полиамидов на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина (*a*) и триэтилентетрамина (*б*)

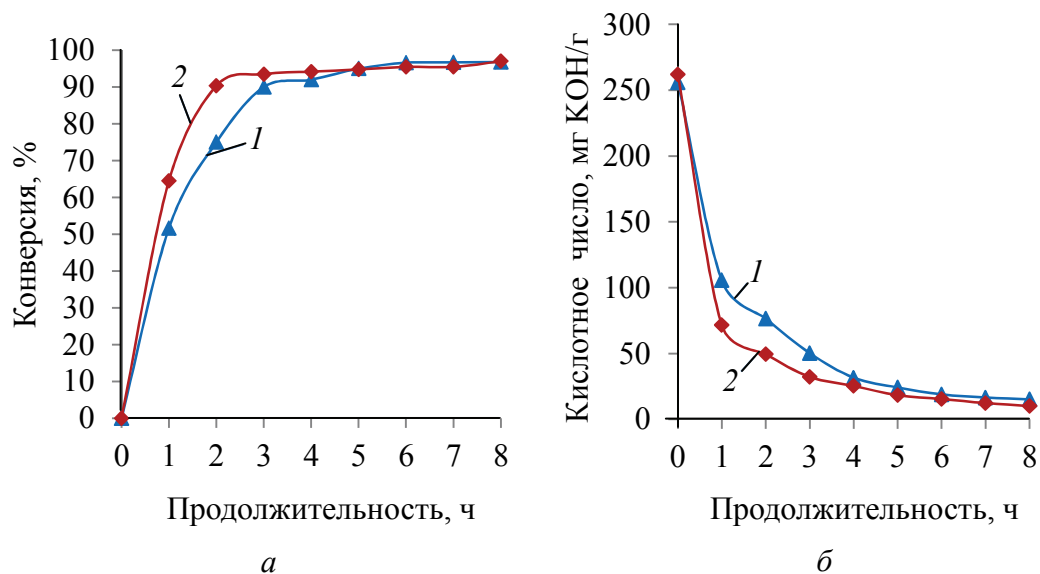


Рис. 2.3. Зависимость конверсии реагентов (а) и кислотного числа (б) от продолжительности процесса взаимодействия фумаровой кислоты с диэтилентриамином (1) и триэтилтетраамином (2)

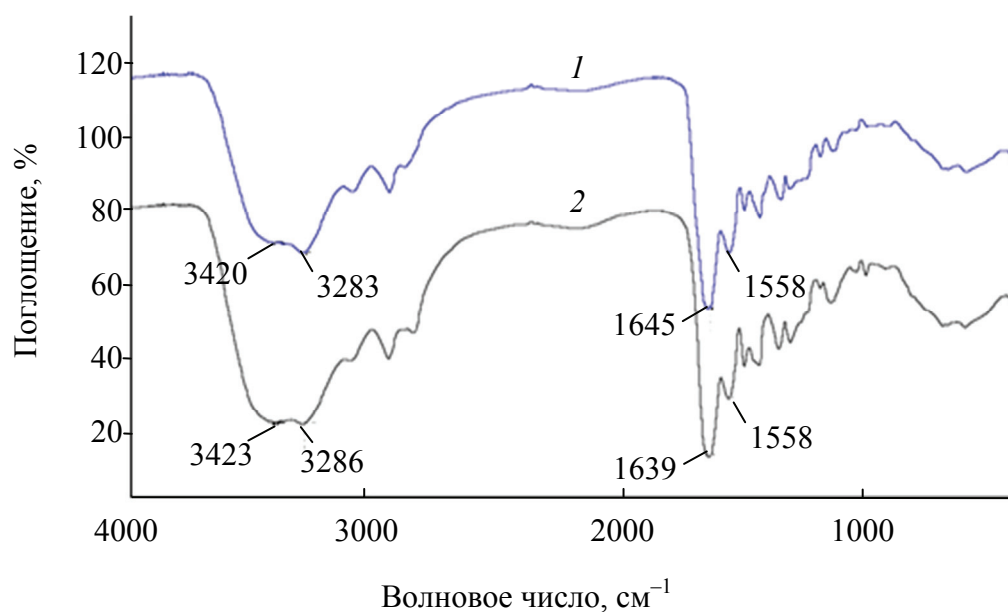


Рис. 2.4. ИК-спектры полиамидов фумаровой кислоты с диэтилентриамином (1) и триэтилтетраамином (2)

Далее исследовали упрочняющее действие синтезированных полиамидов фумаровой кислоты на бумагу и картон [136]. На основании полученных данных осуществляли выбор наиболее эффективного из них.

Для этого были приготовлены 2%-ные растворы полиамидов № 1 и 2, которые добавляли в бумажную массу в количестве от 0,5 до 2,0% от а. с. в. В качестве сравнения использовали образец бумаги (элементарный слой картона) без полиамида. Прочностные свойства оценивали по разрушающему усилию в сухом состоянии и разрывной длине (рис. 2.5).

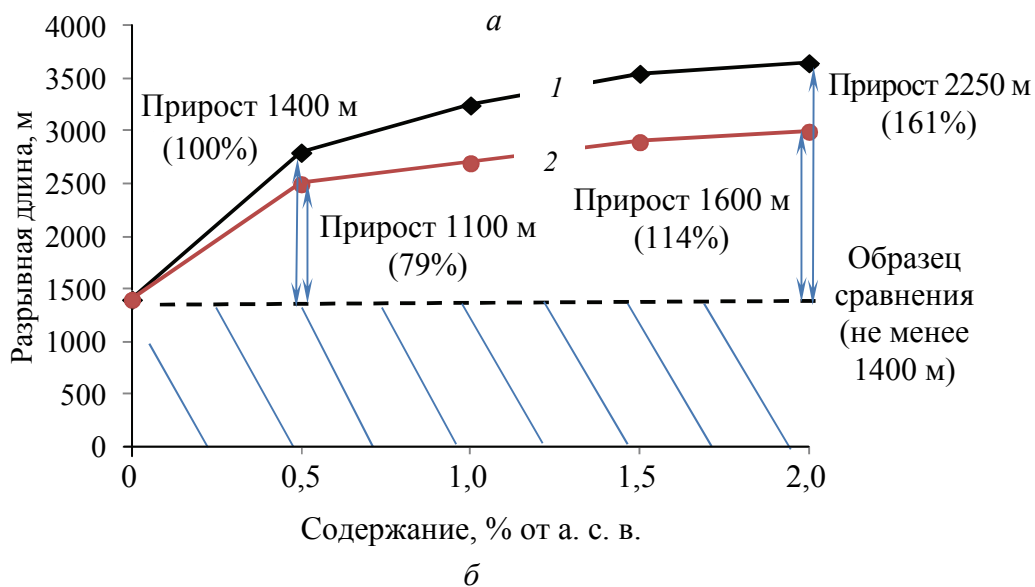
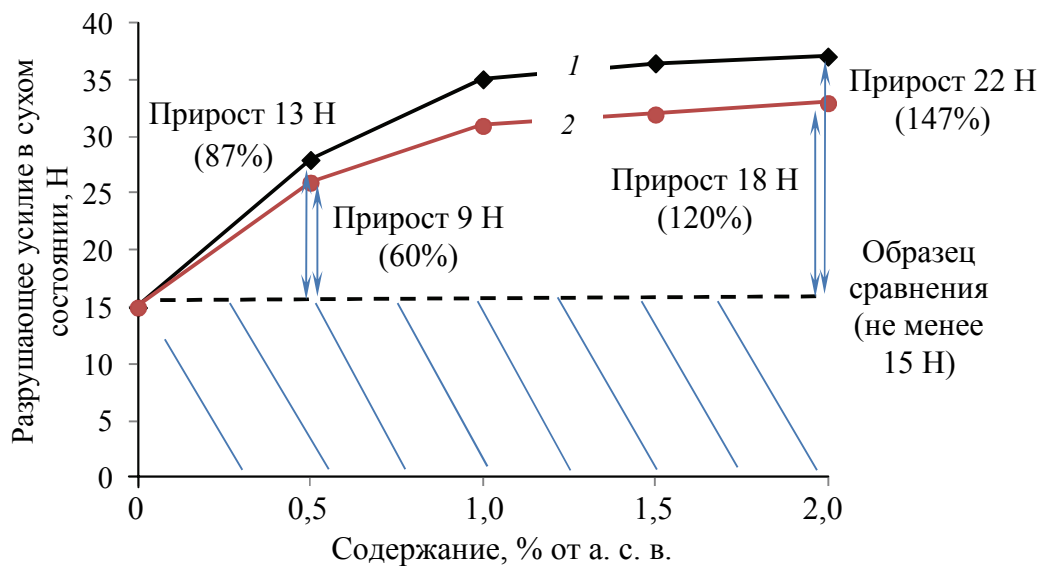
Получено (рис. 2.5), что полиамид № 1 проявляет упрочняющее действие на бумагу и картон в большей степени, чем полиамид № 2. Об этом свидетельствует прирост разрушающего усилия в сухом состоянии от 28,0 до 37,1 Н (на 25%) и от 26 до 33 Н (на 21%) при увеличении содержания соответственно полиамидов № 1 и 2 в бумажной массе от 0,5 до 2,0% от а. с. в. (рис. 2.5, а).

Аналогичная зависимость (рис. 2.5, б) наблюдается в случае разрывной длины: при увеличении количества полиамидов № 1 и 2 от 0,5 до 2,0% от а. с. в. разрывная длина образцов бумаги (элементарных слоев картона) увеличивается от 2800 до 3650 м (на 23%) и от 2500 до 3000 м (на 17%) соответственно.

Стоит отметить, что при содержании полиамидов № 1 и 2 в бумажных массах в количестве 0,5% от а. с. в. прирост разрушающего усилия в сухом состоянии по сравнению с образцом бумаги (элементарным слоем картона), не содержащим полиамид, составляет соответственно 87 и 60% (рис. 2.5, а), а разрывной длины – соответственно 100 и 79% (рис. 2.5, б).

При содержании полиамидов № 1 и 2 в бумажных массах в количестве 2% от а. с. в. прирост разрушающего усилия в сухом состоянии по сравнению с образцом бумаги (элементарным слоем картона), не содержащим полиамид, составил соответственно 147 и 120% (рис. 2.5, а), а разрывная длина увеличилась при этом соответственно на 161 и 114% (рис. 2.5, б).

Следовательно, увеличение содержания полиамидов до 2% от а. с. в. незначительно влияет на улучшение прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона). Данное обстоятельство можно объяснить, по нашему мнению, повышением удержания полиамидов № 1 и 2 в структуре бумаги (элементарных слоев картона) за счет увеличения содержания их в бумажных массах. Происходит «насыщение» бумажных масс исследуемыми веществами.



1 – полиамид № 1; 2 – полиамид № 2

----- – значение для сравнения

 – область неудовлетворительных значений

Рис. 2.5. Зависимости разрушающего усилия в сухом состоянии (а) и разрывной длины (б) образцов бумаги (элементарных слоев картона), которые изготовлены из бумажных масс и отличаются видом и содержанием полиамида фумаровой кислоты

Установлено, что наибольший эффект упрочнения бумаги (элементарных слоев картона) достигался при использовании полиамида № 1, представляющего собой полиамид фумаровой кислоты и диэтилентриамина, в то время как полиамид № 2, представляющий собой полиамид фумаровой кислоты и триэтилентетрамина, дает меньший эффект.

Таким образом, полученные результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

– для получения растворимых в воде полиамидов на основе фумаровой кислоты и полиэтиленполиамина (диэтилентриамина или триэтилентетрамина) процесс поликонденсации целесообразно осуществлять при температуре 160°C и эквимолярном соотношении компонентов (1 : 1) в течение 3–4 ч;

– по сравнению с исходным образцом, не содержащим полиамидов на основе фумаровой кислоты и полиэтиленполиаминов, при увеличении содержания полиамида на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина в бумажной массе от 0,5 до 2,0% от а. с. в. разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина образцов бумаги (элементарных слоев картона) увеличивались от 28,0 до 37,1 Н и от 2850 до 3650 м соответственно, а при использовании полиамида на основе фумаровой кислоты и триэтилентетрамина – от 26 до 33 Н и от 2500 до 3000 м соответственно;

– полиамид на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина (полиамид № 1) является наиболее эффективным упрочняющим веществом по сравнению с полиамидом на основе фумаровой кислоты и триэтилентетрамина (полиамид № 2), о чем свидетельствует увеличение разрушающего усилия в сухом состоянии от 15 до 28 Н (на 87%) и разрывной длины от 1400 до 2800 м (в 2 раза) при содержании полиамида в бумажной массе 0,5% от а. с. в.;

– достигаемый положительный эффект упрочнения образцов бумаги (элементарных слоев картона) можно объяснить, по нашему мнению, способностью полиамида к электростатическому взаимодействию с гидроксильными группами целлюлозных волокон с образованием водородных связей в бумажных массах.

Модифицирование полиамидной смолы на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина смоляными кислотами канифоли. Поскольку процессы упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона являются конкурирующими [129, 141], то разра-

ботка новых функциональных веществ, обладающих одновременно упрочняющими и гидрофобизирующими свойствами, представляет не только научный, но и практический интерес.

Общеизвестно, что для упрочнения бумаги и картона в сухом состоянии широко используют модифицированный крахмал [134, 142–146] и синтетические азотсодержащие полимеры [129, 147, 148]. Азотсодержащие группы, входящие в состав этих веществ, способны электростатически взаимодействовать с активными гидроксильными группами волокон целлюлозы, повышая механическую прочность бумаги и картона.

Известно также, что углеводородные радикалы смоляных кислот за счет образования на поверхности бумаги и картона гидрофобных участков могут способствовать их проклейке. Однако в литературе отсутствуют сведения о методах введения в структуру полимеров смоляных кислот, способных придать им гидрофобные свойства.

Поэтому для дополнительного придания полиамиду (полиамидной смоле), синтезированной на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина, гидрофобизирующих свойств осуществляли его модифицирование смоляными кислотами живичной канифоли [149, 150].

Процесс получения модифицированной смоляными кислотами полиамидной смолы состоял из следующих основных стадий:

стадия 1 – поликонденсация фумаровой кислоты с диэтилентриамином;

стадия 2 – модифицирование полиамидной смолы, полученной на стадии 1, смоляными кислотами канифоли.

Модифицирование полученного на стадии 1 полиамида живичной канифолью выполняли при температуре 190°C и мольном соотношении канифоль : полиамид, равном 1 : 20. Выбор температуры обусловлен способностью вторичных смоляных кислот (абетиновой и др.) при данной температуре изомеризоваться до первичных (левопимаровой и др.) и вступать в химическое взаимодействие [151]. Данное соотношение исходных компонентов, по нашему мнению, позволит получить продукт (полиамидную смолу), растворимый в воде и одновременно обладающий гидрофобизирующими свойствами. Отбор проб реакционной массы для определения кислотного числа осуществляли через каждый час до незначительного его изменения во времени (рис. 2.6).

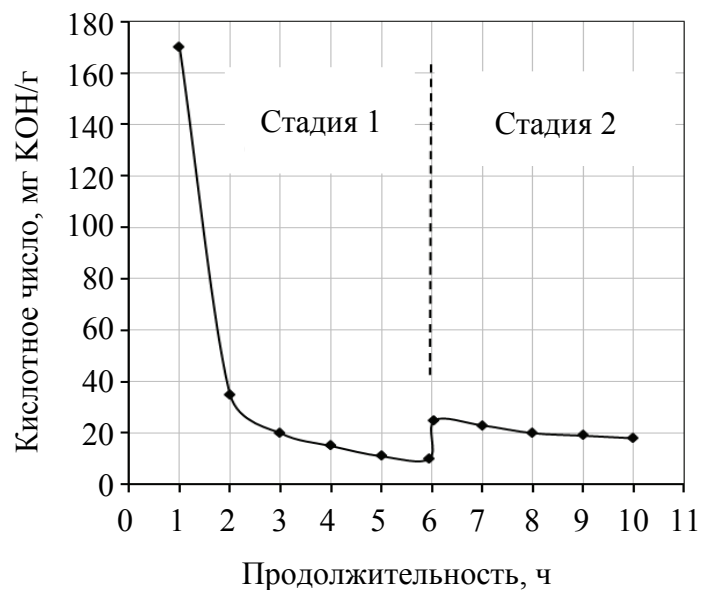


Рис. 2.6. Кинетика процессов поликонденсации фумаровой кислоты и диэтилентриамина (стадия 1) и модифицирования полиамида смоляными кислотами живичной канифоли (стадия 2) при получении полиамидной смолы

Структурная формула фрагмента синтезированной полиамидной смолы на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина, модифицированной смоляными кислотами канифоли, предположительно имеет следующий вид (рис. 2.7).

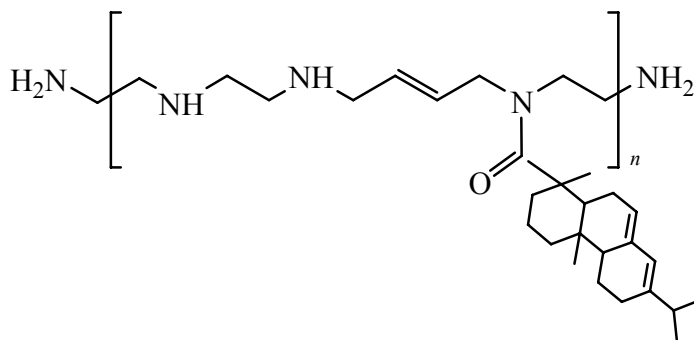


Рис. 2.7. Структурная формула фрагмента полиамидной смолы на основе фумаровой кислоты и диэтилентриамина, модифицированной смоляными кислотами канифоли

Установлено, что при последовательном осуществлении процессов поликонденсации фумаровой кислоты и диэтилентриамина с последующим модифицированием полученного продукта смоля-

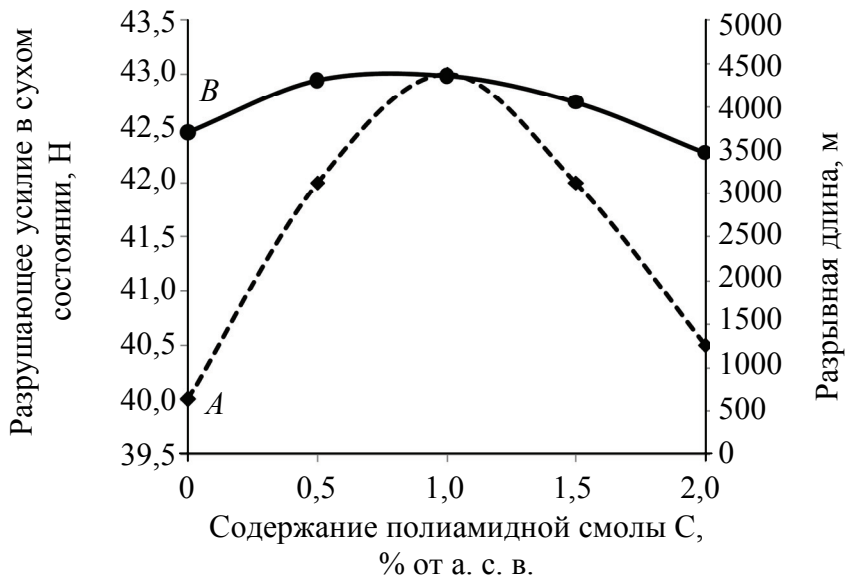
ными кислотами живичной канифоли образуется вещество, растворимое в воде. Следовательно, модифицирование полиамида фумаровой кислоты с диэтилентриамином целесообразно проводить не более 2–3 ч (рис. 2.6).

Для оценки упрочняющих и гидрофобизирующих свойств синтезированной полиамидной смолы на основе фумаровой кислоты на бумагу (элементарные слои картона) были получены образцы бумажной массы (элементарные слои картона) с применением 100%-ной сульфатной беленой целлюлозы из лиственных пород древесины, проклеивающего вещества на основе эмульсии АКД – 0,13% от а. с. в., катионного модифицированного крахмала – 0,54% от а. с. в., полиамидной смолы и без смолы. Полиамидную смолу использовали в виде 2%-ного водного раствора. Количество вводимой полиамидной смолы варьировали от 0,5 до 2,0% от а. с. в. Прочностные свойства бумаги оценивали по разрушающему усилию в сухом состоянии и разрывной длине (рис. 2.8, а), гидрофобные свойства – по впитываемости воды при одностороннем смачивании (рис. 2.8, б) [149].

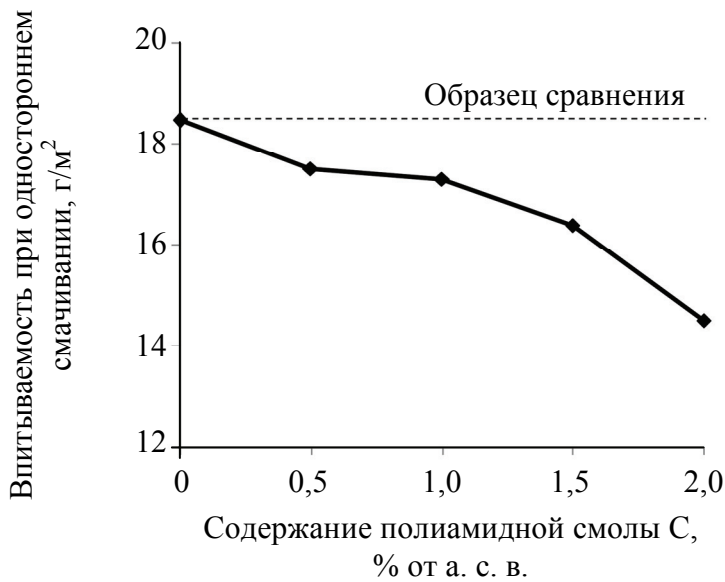
На рис. 2.8 отмечены точки *A* и *B*, характеризующие прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона), не содержащих полиамидную смолу.

Установлено (рис. 2.8, а), что введенная в бумажную массу полиамидная смола в количестве от 0,5 до 1,0% от а. с. в. увеличивает показатели прочности бумаги (элементарных слоев картона) в сухом состоянии на 16,8% и гидрофобность до 20,7%. При увеличении содержания полиамидной смолы от 1 до 2% от а. с. в. наблюдалось снижение прочностных характеристик, что, по нашему мнению, связано с отсутствием свободных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы. Следовательно, это количество введенной полиамидной смолы избыточное.

По сравнению с образцом бумаги (элементарным слоем картона) без полиамидной смолы прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона), содержащих полиамидную смолу, была выше, а гидрофобность – ниже во всем исследуемом диапазоне, когда содержание полиамидной смолы увеличивали от 0 до 2% от а. с. в. Это служит подтверждением того, что полиамидная смола на основе фумаровой кислоты, диэтилентриамина и смоляных кислот способна одновременно оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона).



a



б

- ◆--- – разрушающее усилие в сухом состоянии
- – разрывная длина

Рис. 2.8. Зависимости разрушающего усилия в сухом состоянии, разрывной длины (*a*) и впитываемости при одностороннем смачивании (*б*) образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажных масс и отличающихся видом и содержанием полиамида фумаровой кислоты

Таким образом, исследование процесса модифицирования полиамида фумаровой кислоты и диэтилентриамин смоляными кислотами позволило сделать следующие основные выводы:

– поликонденсация фумаровой кислоты и диэтилентриамин с последующим модифицированием полученного продукта смоляными кислотами живичной канифоли при соотношении канифоль : диэтилентриамин, равном 1 : 20, и установленные кинетические зависимости процессов позволили получить полиамидную смолу, растворимую в воде и имеющую в структуре одновременно азотсодержащие группы и смоляные кислоты;

– оценка бифункциональных (упрочняющих и гидрофобизирующих) свойств синтезированной полиамидной смолы показала, что впервые полученное соединение обладает одновременно упрочняющими и гидрофобизирующими свойствами благодаря наличию в структуре азотсодержащих групп, способных, на наш взгляд, электростатически взаимодействовать с гидроксильными группами волокон целлюлозы, и смоляных кислот канифоли, образующих гидрофобные участки на поверхности волокон при термической обработке образцов бумаги (элементарных слоев картона);

– при введении полученной полиамидной смолы в бумажные массы в количестве от 0,5 до 1,0% от а. с. в. отмечалось увеличение показателей прочности бумаги (элементарных слоев картона) в сухом состоянии на 16,8% и гидрофобности до 20,7%; при дальнейшем увеличении содержания полиамидной смолы от 1 до 2% от а. с. в. наблюдалось снижение прочностных характеристик, что, по нашему мнению, связано с отсутствием свободных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, способных взаимодействовать с избыточным присутствием в бумажных массах аминокислот и амидогрупп, введенных при повышенном содержании полиамидной смолы.

Химическое взаимодействие смоляных кислот канифоли с полиэтиленполиаминами. Для повышения эффективности упрочняющих и гидрофобизирующих свойств синтезированной полиамидной смолы, а также улучшения ее физико-химических свойств (полиамидная смола на основе фумаровой кислоты имеет темный цвет, что негативно отражается на качестве (белизне) бумаги) целесообразно, на наш взгляд, модифицировать ее не смоляными кислотами, а аминокислотами смоляных кислот канифоли.

Поэтому цель данного этапа – исследовать процесс модифицирования смоляных кислот канифоли полиэтиленполиамином (диэтилентриамином или триэтилентетраамином) и оценить влияние вида полиэтиленполиамина на растворимость и термическую стабильность синтезированных аминокридов смоляных кислот канифоли.

В качестве исходного сырья для синтеза аминокридов смоляных кислот канифоли использовали талловую канифоль высшего сорта (ГОСТ 14201–83; кислотное число 174 мг КОН/г), диэтилентриамин (ТУ 6-02-914-86; температура кипения 206°C) и ТЭТА (CAS 111-41-1; температура кипения 277°C).

Выбор вида канифоли обусловлен дефицитностью живичной канифоли и перспективностью производства талловой канифоли в условиях ОАО «Светлогорский ЦКК». Реакция взаимодействия смоляных кислот канифоли (R–COOH) с диэтилентриамином (рис. 2.9, *а*) или триэтилентетраамином (рис. 2.9, *б*) может протекать с образованием целевых (А или Е) и побочных (В, С, D или F, G, H) продуктов по схемам [152].

С целью получения в качестве основных продуктов реакции монозамещенных аминокридов процесс осуществляли при избытке полиэтиленполиамина при мольном соотношении канифоли и полиэтиленполиамина, равном 1,0 : 1,2 [153, 154].

Поскольку синтез аминокрида протекает через стадию образования соли, разложение которой происходит при дегидратации под действием высокой температуры [120], то реакции осуществляли при температурах, близких к температуре кипения диэтилентриамина (206°C), – 190 и 210°C.

Исследование процесса при температуре кипения триэтилентетраамина, равной 277°C, технологически и экономически нецелесообразно.

Контроль за ходом реакций выполняли по кислотному числу реакционной массы, снижение которого соответствовало уменьшению содержания свободных смоляных кислот в системе (см. рис. 2.10 на с. 98).

Установлено, что скорость процесса модифицирования смоляных кислот диэтилентриамином и триэтилентетраамином при температуре 210°C больше (кривые 1 и 2 на рис. 2.10), чем при 190°C (кривые 3 и 4 на рис. 2.10), о чем свидетельствовало более интенсивное снижение кислотного числа реакционной массы.

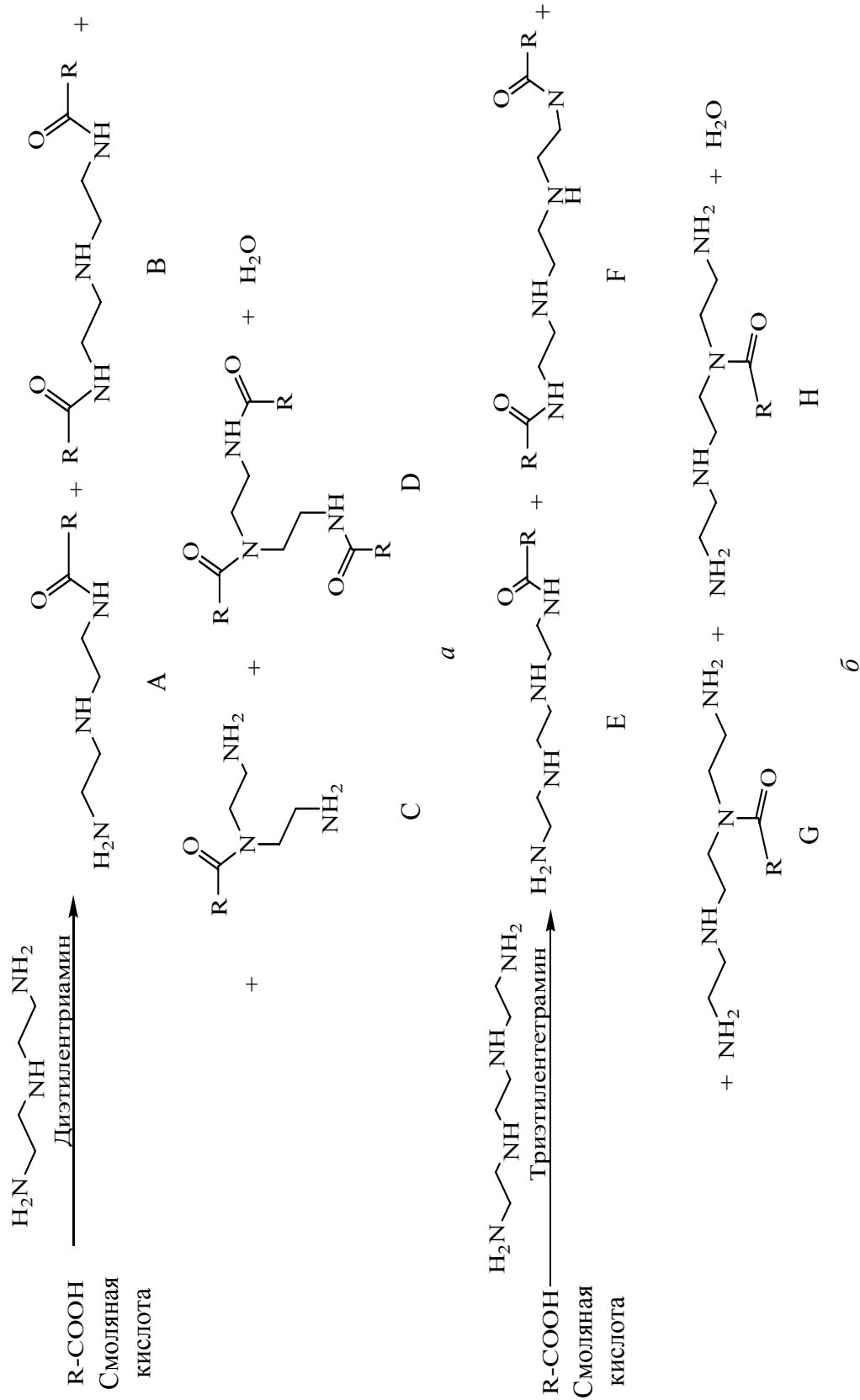


Рис. 2.9. Реакции взаимодействия смоляных кислот канифоли с диэтилентриамином (а) и триэтилентетрамином (б)

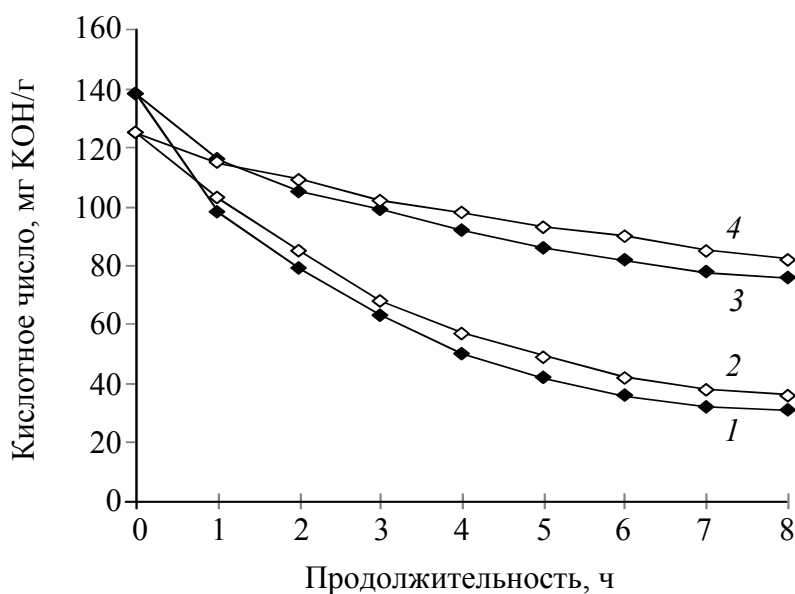


Рис. 2.10. Кинетика процесса взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с диэтилентриамином (кривые 1 и 3) и триэтилентетраамином (кривые 2 и 4) при 190°C (кривые 3 и 4) и 210°C (кривые 1 и 2)

Особенностью процесса модифицирования смоляных кислот триэтилентетраамином по сравнению с диэтилентриамином (кривые 3 и 4 на рис. 2.10) является замедленное снижение кислотного числа.

Следовательно, для сокращения энергетических затрат при получении полиамидной смолы целесообразно отдать предпочтение целевому продукту А (аминоамиды смоляных кислот канифоли), полученному при использовании диэтилентриамин при температуре 190°C.

Полученный продукт А представлял собой растворимое в воде вещество темно-желтого цвета, температура размягчения которого составила 24–26°C.

Растворимость в воде полученного продукта А имеет важное практическое значение при использовании его в качестве модификатора полиамидной смолы. Присутствие в структуре синтезированного продукта А карбонильных и аминогрупп, отсутствующих в талловой канифоли (кривая 1 на рис. 2.11), подтверждали методом ИК-спектроскопии. Полосы поглощения при длинах волн 1636, 1524 см⁻¹ (кривая 2 на рис. 2.11) соответствуют валентным колебаниям группы >C=O во вторичном амиде, а широкая полоса

при 3377 см^{-1} указывает на наличие вторичной аминогруппы $-\text{NH}-$ в диэтилентриамине. Незначительная полоса поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ при 1281 см^{-1} и отсутствие полосы поглощения групп $\text{C}-\text{OH}$ при 1692 см^{-1} , характерные для карбоксильной группы в ИК-спектре талловой канифоли (кривая 1 на рис. 2.11), свидетельствовали об уменьшении содержания смоляных кислот в процессе образования их аминоамидов.

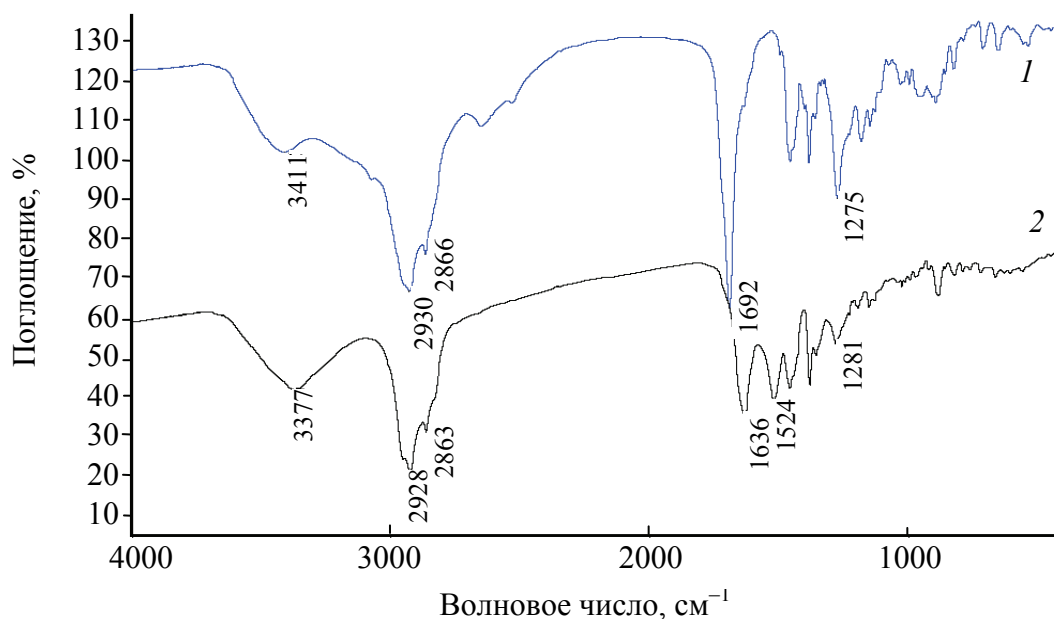


Рис. 2.11. ИК-спектры талловой канифоли (1) и продукта взаимодействия ее смоляных кислот с диэтилентриамином (продукт А) (2)

Выполненные на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария) теплофизические исследования (рис. 2.12) продукта взаимодействия абиединовой кислоты как основной кислоты канифоли с диэтилентриамином показали отсутствие тепловых эффектов в интервале температур $25\text{--}250^\circ\text{C}$ на кривой DTG, что подтверждалось низким показателем потери массы (5,4%).

На термограмме присутствовали два тепловых эффекта с максимумами при 306 и 383°C , сопровождающиеся потерей массы на 28,2 и 85,3% соответственно. Тепловой эффект при 306°C предположительно обусловлен разрушением амидной группы с выделением низкокипящих веществ, а тепловой эффект при 383°C – окислительной деструкцией сопряженной системы абиединовой кислоты с последующим разрушением фенантреновой структуры молекулы [152, 155].

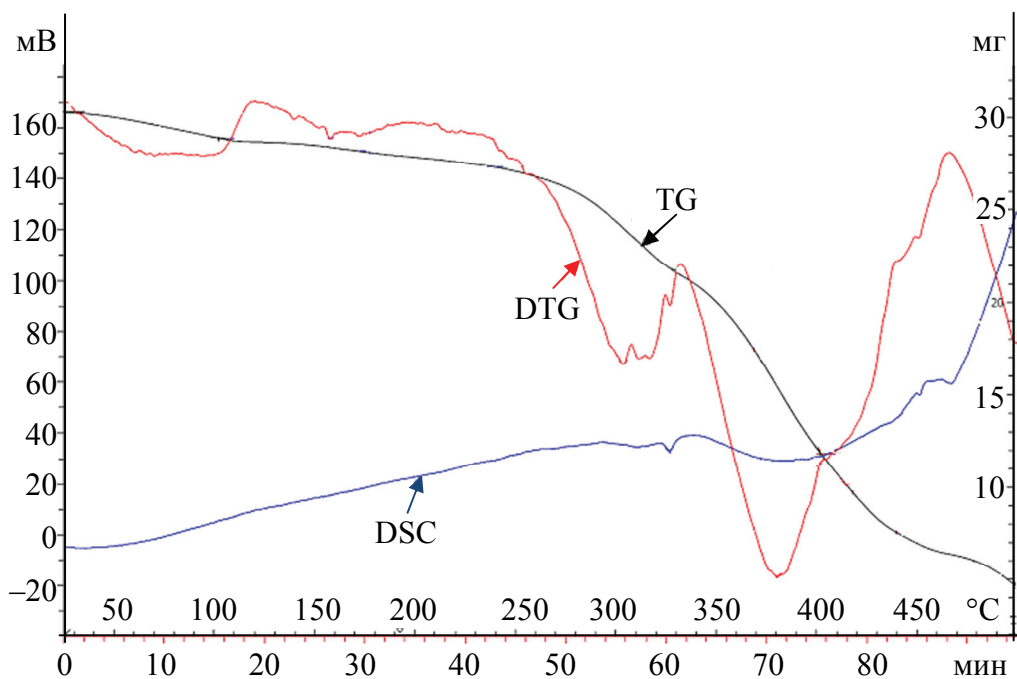


Рис. 2.12. Термограмма продукта взаимодействия абиеиновой кислоты с диэтилентриамином

Следовательно, продукт взаимодействия талловой канифоли с диэтилентриамином (*продукт А*) можно считать термически стабильным при увеличении температуры от 20 до 220–230°C. Основная потеря массы (до 85,3%) происходила при нагревании образца в интервале температур 250–450°C, что, вероятно, связано с протеканием окислительной термической деструкции амидной связи и фенантренового скелета [153].

Таким образом, результаты исследования процессов модифицирования смоляных кислот талловой канифоли полиэтиленполиаминами (диэтилентриамином и триэтилентетраамином) позволили сделать следующие важные выводы:

– синтез аминокамидов смоляных кислот канифоли целесообразно осуществлять с использованием диэтилентриамин, о чем свидетельствует более интенсивное снижение кислотного числа реакционной смеси (от 138 до 80 мг КОН/г при 190°C и от 138 до 38 мг КОН/г при 210°C) по сравнению с применением триэтилентетраамина (от 123 до 87 мг КОН/г при 190°C и от 123 до 42 мг КОН/г при 210°C); это обусловлено, на наш взгляд, образованием продукта линейного строения [154];

– модифицирование смоляных кислот диэтилентриамином при 190°C в течение 3–4 ч (до кислотного числа 100–105 мг КОН/г) позволило получить продукт, растворимый в воде и термически устойчивый до интервала температур 220–230°C, что имеет важное практическое значение в технологии бумаги и картона [153].

2.1.2. Условия синтеза полиамидной смолы при замене фумаровой кислоты на другие дикарбоновые кислоты

Учитывая результаты, описанные в пункте 2.1.1, а также требования, предъявляемые к функциональным веществам, используемым в технологии бумаги и картона в качестве упрочняющих и гидрофобизирующих (растворимость в воде, катионный характер и термическая стабильность при температуре 135°C и более), нами было принято решение заменить фумаровую кислоту на другие дикарбоновые кислоты – адипиновую, янтарную, малоновую и малеиновую [156–158]. Структурные формулы и физико-химические свойства дикарбоновых кислот представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Структурные формулы и физико-химические свойства дикарбоновых кислот

Кислота	Структурная формула	Температура плавления, °С	Кислотное число, мг КОН/г
Адипиновая	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	153	383,6
Янтарная	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	183	474,6
Малоновая	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	140–160 (разлагается)	538,5
Малеиновая (<i>цис</i> -изомер)	$\text{HOOC-CH}_2\text{=CH}_2\text{-COOH}$	135 (разлагается)	482,8

В отличие от фумаровой кислоты адипиновая (ГОСТ 10558–80) и янтарная (ГОСТ 6341–75) кислоты не содержат двойных связей, что, в свою очередь, должно положительно сказаться на цвете полиамидных смол, полученных на их основе.

Малеиновая кислота (ГОСТ 9803–75), представляющая собой *цис*-изомер фумаровой кислоты, при 135°C разлагается, а так как процесс поликонденсации протекает при более высокой температуре,

то в качестве исходного компонента для получения сополимера использовали ее диэтиловый эфир, полученный по методике [159].

Малоновая кислота (CAS 141-82-2) разлагается при температуре 140–160°C, что не позволяет применять ее в синтезе полиамидной смолы по разработанной схеме. Поэтому, как и в случае с малеиновой кислотой, использовали полученный по методике [159] диэтиловый эфир малоновой кислоты.

В качестве модификатора полиамидной смолы целесообразно применять, на наш взгляд, не смоляные кислоты, как в случае с полиамидом на основе фумаровой кислоты, а аминоканноиды смоляных кислот канифоли. Поэтому синтез полиамидной смолы линейного строения следует осуществлять, по нашему мнению, в две стадии:

стадия 1 – модифицирование смоляных кислот канифоли;

стадия 2 – поликонденсация аминоканноидов смоляных кислот талловой канифоли, диэтилентриамина и дикарбоновой кислоты.

Для получения полиамидной смолы с требуемым комплексом физико-химических свойств (растворимость в воде, катионная активность и термостабильность) выполняли синтез двадцати образцов с различным соотношением диэтилентриамин, дикарбоновой кислоты и талловой канифоли, равным (4–12) : (4–12) : 1, в две стадии [158, 160].

На *стадии 1* (рис. 2.13) осуществляли модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином с образованием аминоканноидов смоляных кислот (*продукт А*).

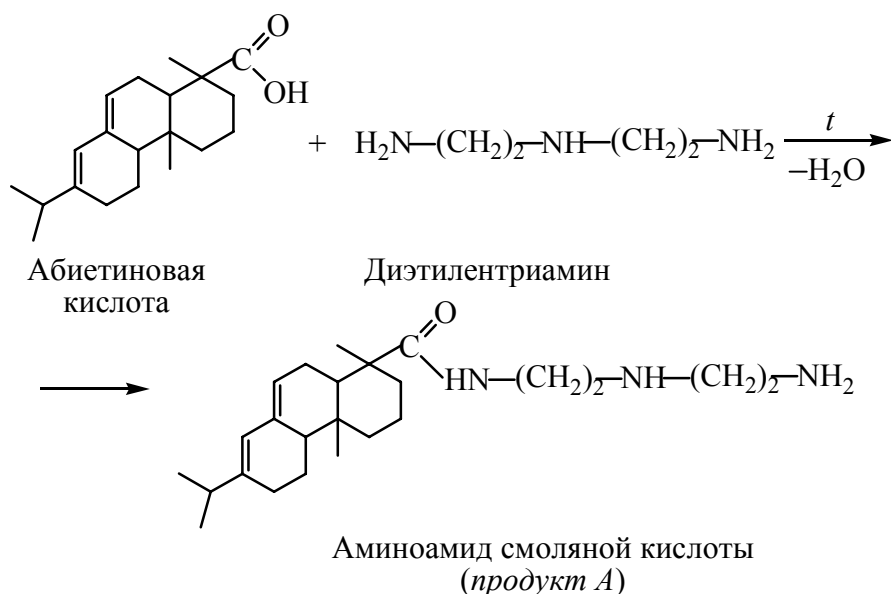


Рис. 2.13. Модифицирование смоляных кислот канифоли диэтилентриамином

Следует отметить, что получить монозамещенные аминокриды смоляных кислот канифоли позволит использование на стадии 1 синтеза $\frac{1}{3}$ от необходимого количества диэтилентриамина.

На *стадии 2* (поликонденсация) синтез полиамидной смолы (*продукт Б*) на основе дикарбоновой кислоты (R: 1. $-(CH_2)_4-$; 2. $-(CH_2)_2-$; 3. $-CH=CH-$; 4. $-CH_2-$; R₁: 1, 2. $-OH$; 3, 4. $-OC_2H_5$) и диэтилентриамина, модифицированной аминокридами смоляных кислот, полученных на стадии 1, осуществляли по реакции поликонденсации (рис. 2.14).

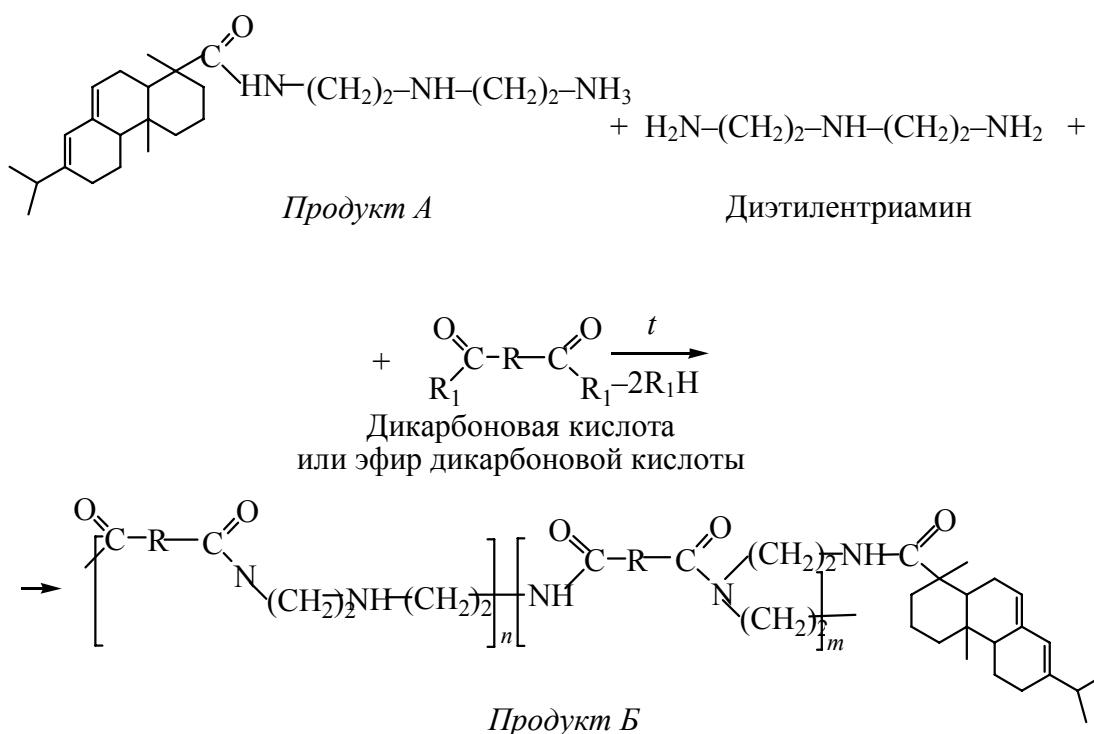


Рис. 2.14. Поликонденсация дикарбоновой кислоты, диэтилентриамин и аминокриды смоляной кислоты канифоли

Синтез полиамидных смол контролировали путем отбора проб реакционной массы для определения кислотного числа. Процесс останавливали при достижении кислотного числа 20–40 мг КОН/г (рис. 2.15), что, на наш взгляд, позволило получить продукт, растворимый в воде и одновременно обладающий гидрофобными свойствами. За начальное значение кислотного числа принимали кислотное число смеси расплавленной канифоли и диэтилентриамин.

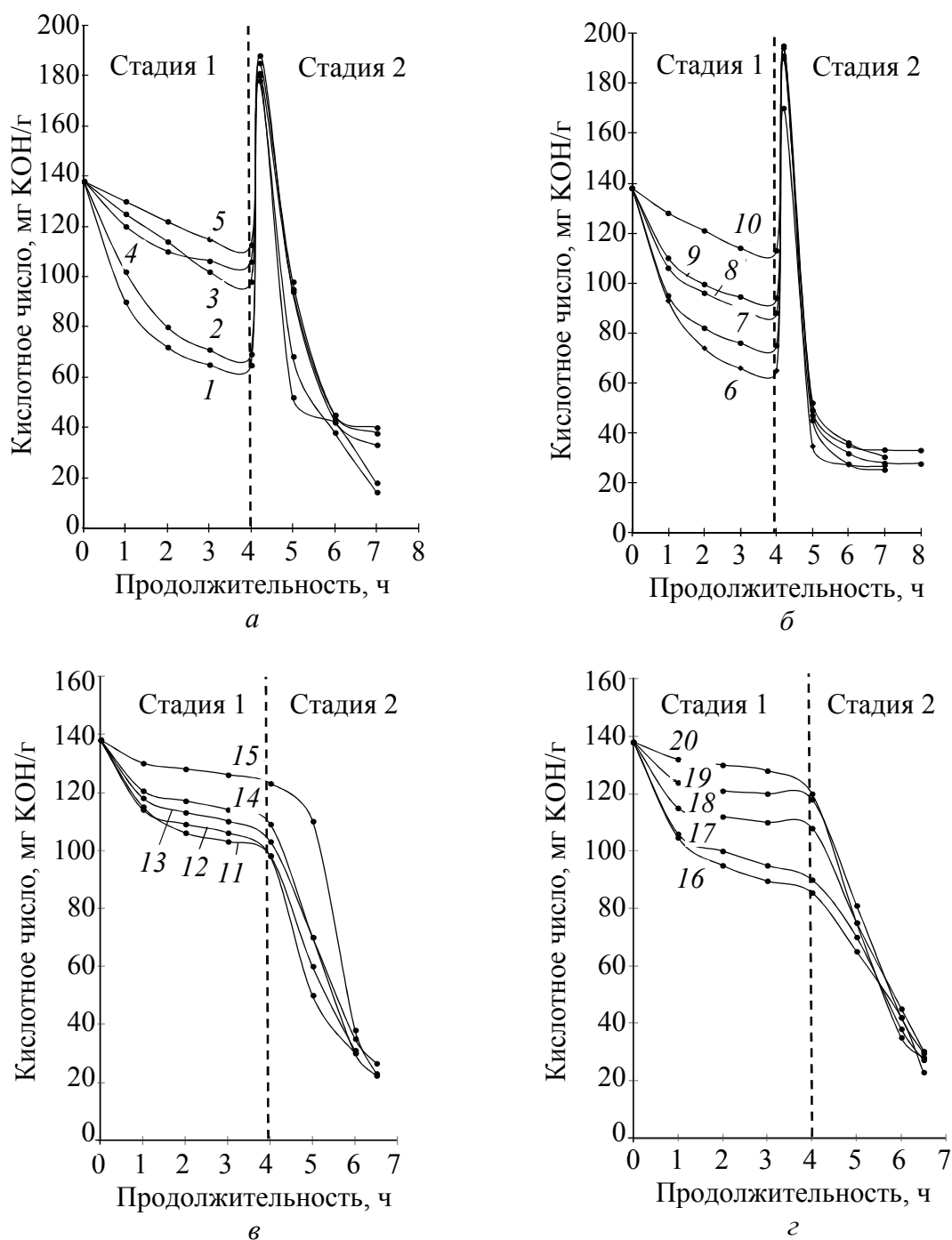


Рис. 2.15. Кинетика процессов модифицирования смоляных кислот канифоли (стадия 1) и поликонденсации аминоконденсатов смоляных кислот, дикарбоновой кислоты и диэтилентриамина (стадия 2) при получении полиамидной смолы на основе:
а – адипиновой кислоты (образцы № 1–5, кривые 1–5);
б – янтарной кислоты (образцы № 6–10, кривые 6–10);
в – малоновой кислоты (образцы № 11–15, кривые 11–15);
г – малеиновой кислоты (образцы № 16–20, кривые 16–20)

На *стадии 1* получали аминокамиды смоляных кислот канифоли (*продукт А*) путем взаимодействия талловой канифоли и $\frac{1}{3}$ от необходимого для синтеза количества диэтилентриамин при мольном соотношении талловая канифоль : диэтилентриамин, равном 1 : (4–12). Процесс осуществляли при 190°C и постоянном перемешивании до кислотного числа реакционной массы 60–80 мг КОН/г (в течение 3–4 ч).

На *стадии 2* к полученным аминокамидам смоляных кислот (*продукт А*) добавляли оставшееся количество диэтилентриамин ($\frac{2}{3}$ от рассчитанного количества), интенсивно перемешивали. Затем вносили эквимолярное количество дикарбоновой кислоты (или диэтилового эфира), обеспечивающее образование конечного продукта. Стоит отметить, что янтарную кислоту (диэтиловые эфиры малеиновой и малоновой кислот) вводили в предварительно охлажденную до 150–160°C реакционную массу небольшими порциями, так как процесс сопровождался интенсивным выделением паров воды (или спирта).

После добавления всего количества кислоты (или эфира) реакционную массу нагревали до 170–190°C и выдерживали при этой температуре до достижения кислотного числа реакционной массы 20–40 мг КОН/г. Продолжительность стадии поликонденсации составляла 2,5–4,0 ч.

По данной методике был получен ряд полимеров, условия синтеза и физико-химические свойства которых (кислотное число и температура размягчения) приведены в табл. 2.2.

Синтезированные полимеры (образцы № 1–20) представляли собой неограниченно смешиваемые с водой твердые стекловидные вещества от светло-коричневого (полимеры на основе адипиновой и янтарной кислот (образцы № 1–10)) до темно-коричневого цвета (полимеры на основе малеиновой и малоновой кислот (образцы № 11–20)).

Для выявления функциональных групп в структуре синтезированных полиамидных смол анализировали ИК-спектры (рис. 2.16) образцов № 1, 6, 11 и 16 (см. рис. 2.15).

Присутствующие в ИК-спектрах полимеров полосы поглощения при длинах волн 1640 и 1547 см^{-1} соответствовали валентным колебаниям группы $>\text{C}=\text{O}$ во вторичном амиде, а широкая полоса при 3274 см^{-1} свидетельствовала о наличии вторичной аминогруппы $-\text{NH}-$ в диэтилентриамине.

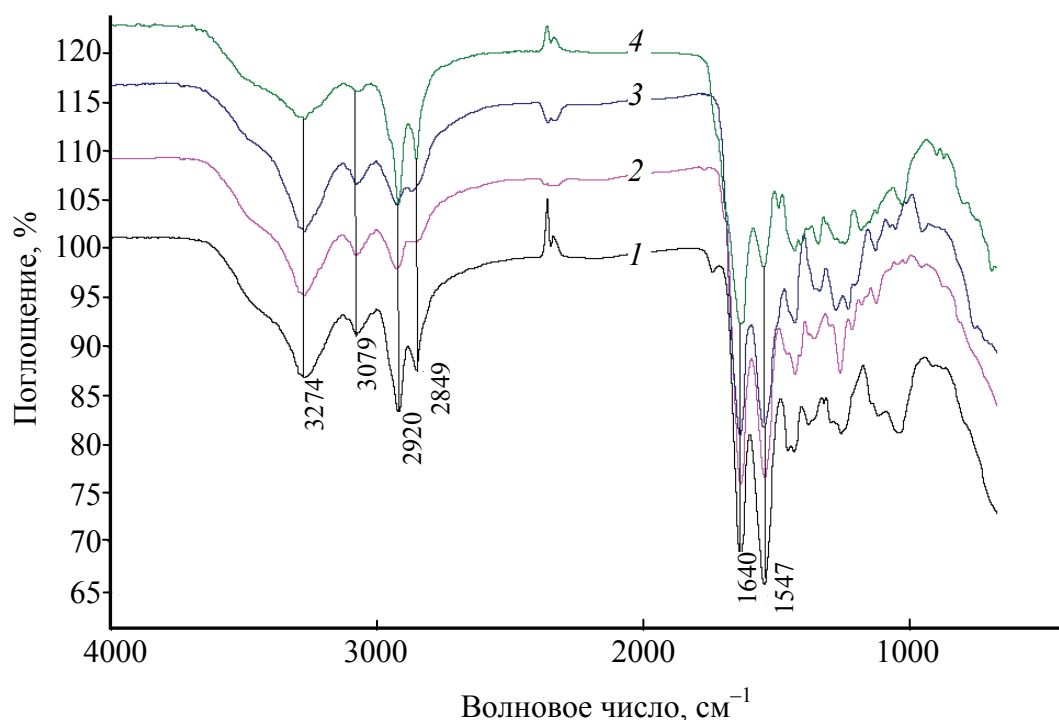


Рис. 2.16. ИК-спектры полиамидных смол
(образцы № 1, 6, 11 и 16):

- 1 – образец № 1 (на основе адипиновой кислоты);
- 2 – образец № 6 (на основе янтарной кислоты);
- 3 – образец № 11 (на основе малоновой кислоты);
- 4 – образец № 16 (на основе малеиновой кислоты)

В ИК-спектре образца № 16 (и, следовательно, в ИК-спектрах образцов № 17–20) отсутствовали полосы поглощения, характерные для ангидридной группы малеопимаровой кислоты, которая могла образоваться в результате взаимодействия левопимаровой кислоты талловой канифоли и диэтилового эфира малеиновой кислоты по реакции Дильса – Альдера. Полосы поглощения при длинах волн 1407,8 и 698,6 см^{-1} свидетельствовали о наличии *цис*-кратной связи в образцах № 16–20 полиамидных смол (см. рис. 2.17 на с. 108).

Установлено, что полиамидные смолы на основе малоновой и малеиновой кислот имеют темно-коричневый цвет (почти черный), что, несмотря на растворимость в воде, является отрицательным фактором, ограничивающим их использование в технологии бумаги и картона, особенно из первичных волокнистых полуфабрикатов.

Таблица 2.2

Условия синтеза полиамидных смол и их физико-химические свойства

Номер образца	Вид кислоты	Соотношение талловой канифоли, дикарбоновой кислоты и диэтилентриамина, моль	Продолжительность, ч		Температура, °С		Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
			стадия 1	стадия 2	стадия 1	стадия 2		
1	Адипиновая	1 : 12 : 12	4	3,0	190	175–185	18,0	82,0
2		1 : 10 : 10		3,0		180–190	14,3	88,0
3		1 : 8 : 8		4,0		160–170	33,1	84,0
4		1 : 6 : 6		3,0		160–170	37,7	77,0
5		1 : 4 : 4		3,0		160–170	40,0	80,0
6	Янтарная	1 : 12 : 12	4	3,0	190	160–190	26,8	81,0
7		1 : 10 : 10		3,0		150–190	25,2	81,0
8		1 : 8 : 8		4,0		160–190	27,6	83,0
9		1 : 6 : 6		4,0		160–190	33,0	78,0
10		1 : 4 : 4		3,5		160–190	30,3	84,5
11	Малоновая	1 : 12 : 12	4	2,0	190	150–170	31,0	45,0
12		1 : 10 : 10		2,5			22,3	64,5
13		1 : 8 : 8		2,0			30,2	71,0
14		1 : 6 : 6		2,5			26,5	87,0
15		1 : 4 : 4		2,5			23,0	92,0
16	Малеиновая	1 : 12 : 12	4	2,5	190	150–170	22,9	90,0
17		1 : 10 : 10		2,5			27,2	83,0
18		1 : 8 : 8		2,5			30,2	106,0
19		1 : 6 : 6		2,5			29,5	112,0
20		1 : 4 : 4		2,5			28,0	112,0

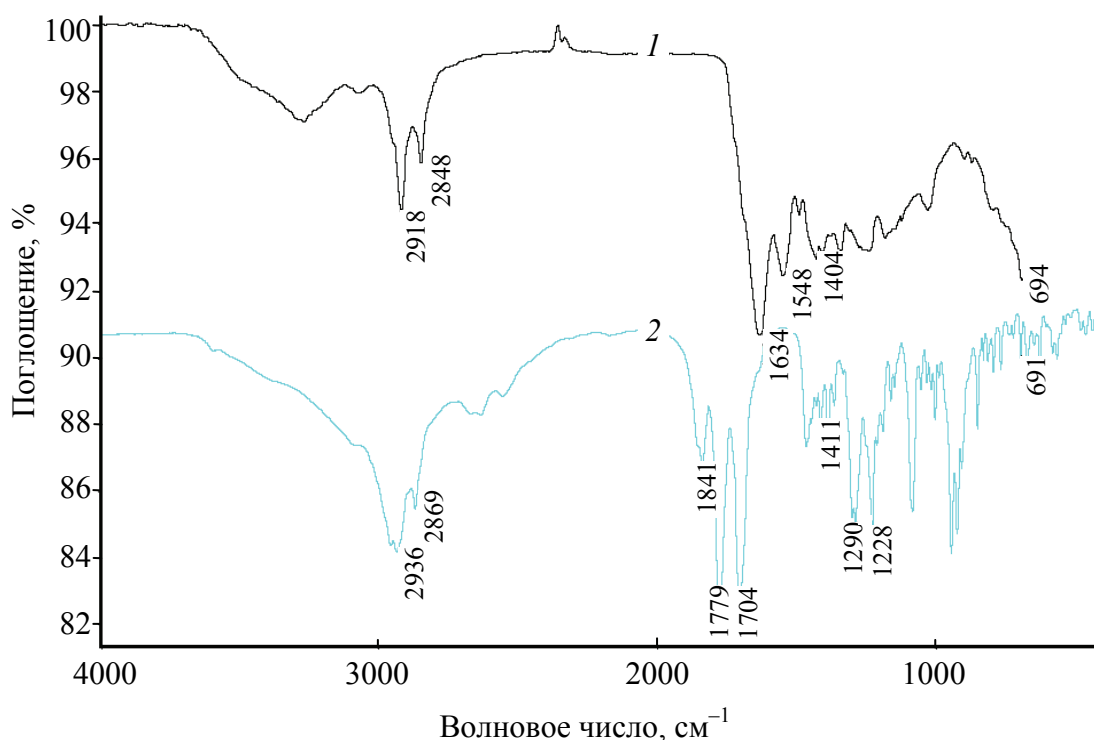
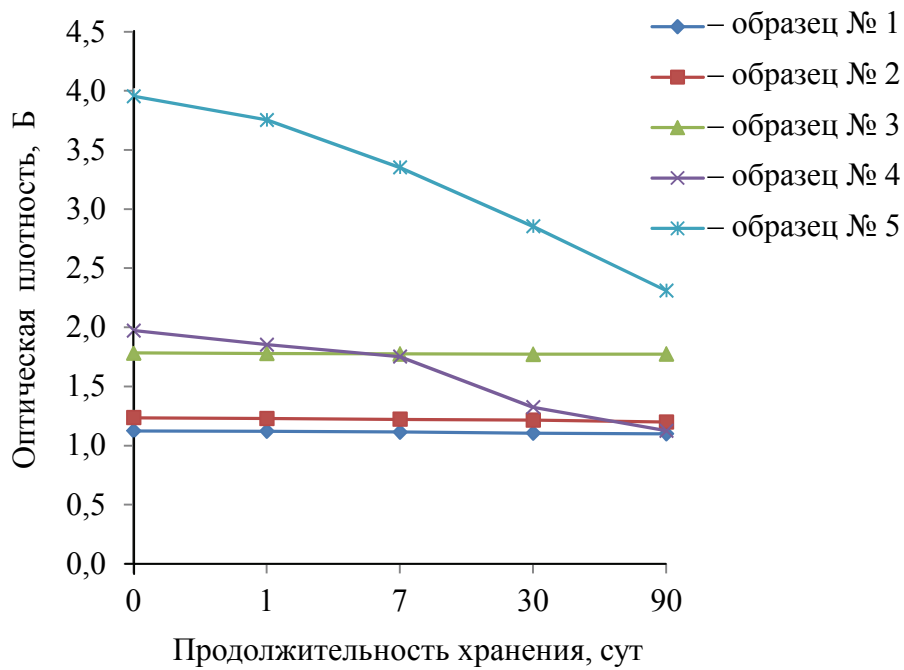


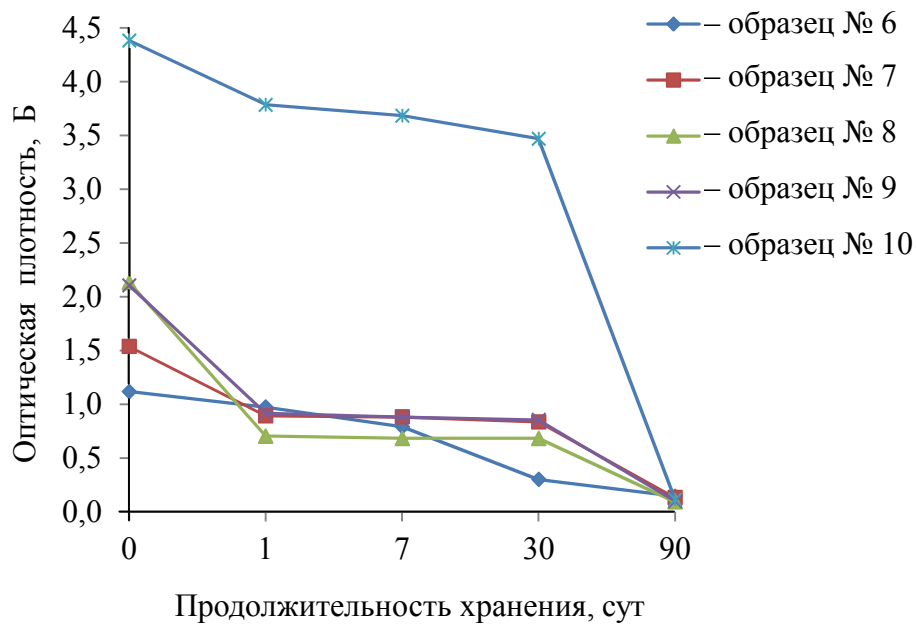
Рис. 2.17. ИК-спектры малеопимаровой кислоты (1) и полиамидной смолы на основе малеиновой кислоты (2)

Поэтому следующим этапом при выборе полиамидной смолы являлась оценка стабильности водных растворов полиамидных смол на основе адипиновой и янтарной кислот, строящаяся на изучении изменения оптической плотности 1%-ных растворов образцов № 1–10 полиамидных смол при хранении (рис. 2.18) [161].

Установлено, что водные растворы полиамидной смолы на основе янтарной кислоты (образцы № 6–10) и образцы № 4 и 5, представляющие собой водные растворы полиамидной смолы на основе адипиновой кислоты с концентрацией 1%, по сравнению с растворами такой же концентрации образцов № 1–3 являются седиментационно неустойчивыми системами, о чем свидетельствует резкое уменьшение оптической плотности этих растворов (рис. 2.18). Оптическая плотность растворов образцов № 1–3 изменялась незначительно. Следовательно, образцы № 1–3 (полиамидные смолы на основе адипиновой кислоты) обладают стабильными физико-химическими свойствами. Дальнейшее исследование упрочняющих и гидрофобизирующих свойств осуществляли с использованием образцов № 1–3 для выбора образца полиамидной смолы на основе адипиновой кислоты, обладающего наибольшей эффективностью как бифункциональное вещество.



a



б

Рис. 2.18. Зависимость оптической плотности 1%-ных водных растворов образцов полиамидных смол на основе адипиновой (*a*) и янтарной (*б*) кислот в зависимости от продолжительности хранения

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

– методика получения полиамидной смолы с комплексом требуемых физико-химических свойств (неограниченная смешиваемость с водой, стабильность водного раствора при хранении, кислотное число не более 40 мг КОН/г) включает стадию модифицирования смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином при температуре 190°C в течение 3–4 ч (до кислотного числа реакционной массы 60–80 мг КОН/г) и стадию равновесной поликонденсации в расплаве дикарбоновой (адипиновой, янтарной, малоновой или малеиновой) кислоты, диэтилентриамина и аминоксидов смоляных кислот талловой канифоли на протяжении 3–4 ч при температуре 170–190°C [162];

– получено, что при замене фумаровой кислоты на малоновую и малеиновую кислоты образуются продукты темного цвета, что является нежелательным при использовании их в технологии бумаги и картона; растворы полиамидных смол на основе янтарной (образцы № 6–10) и адипиновой кислот (образцы № 4 и 5) проявили седиментационную неустойчивость, что также ограничивает их применение в качестве функционального вещества при производстве бумаги и картона; растворы образцов № 1–3 полиамидной смолы на основе адипиновой кислоты (соотношение талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина составляло соответственно 1 : 12 : 12; 1 : 10 : 10 и 1 : 8 : 8) являлись седиментационно устойчивыми, поэтому оценку упрочняющих и гидрофобизирующих свойств полиамидной смолы целесообразно осуществлять, исследуя данные образцы.

2.1.3. Оценка функциональных (упрочняющих и гидрофобизирующих) свойств полиамидной смолы в зависимости от соотношения исходных компонентов (адипиновой кислоты, диэтилентриамина и канифоли)

Для исследования влияния синтезированных образцов № 1–3 полиамидных смол (соотношение талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина составляло 1 : 12 : 12 для образца № 1; 1 : 10 : 10 – для образца № 2 и 1 : 8 : 8 – для образца № 3) на физико-механические и гидрофобные свойства бумаги и картона и выбора наиболее эффективных из них были получены образцы бумажной массы с применением 100%-ной сульфатной лиственной целлюлозы

(ГОСТ 28172–89), проклеивающего вещества на основе АКД Fenno-size KD 225 UP и полиамидной смолы и без смолы [163]. Полиамидную смолу (образцы № 1–3) вводили в 1%-ную бумажную массу исследуемых образцов в виде 1%-ных растворов, расход каждой из которых изменялся в диапазоне от 0,05 до 0,50% от а. с. в. Выбор диапазона обусловлен расходами импортных упрочняющих веществ в производственных условиях (Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat). Прочностные свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона) оценивали по разрушающему усилию в сухом состоянии; гидрофобные – по впитываемости воды при одностороннем смачивании. Результаты испытания образцов бумаги (элементарных слоев картона) с применением полученных образцов полиамидной смолы № 1–3 приведены на рис. 2.19 и демонстрируют их упрочняющее и гидрофобизирующее действие (кривые 1–3), а также их влияние на качество бумаги (элементарных слоев картона) в присутствии АКД (кривые 4–6).

Установлено, что разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (кривые 1–3 на рис. 2.19, а) существенно зависело от расхода полиамидной смолы. Представленные зависимости свидетельствовали о том, что полиамидная смола оказывала значительное упрочняющее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона) при ее расходе 0,1% от а. с. в.

Дальнейшее увеличение расхода от 0,1 до 0,5% от а. с. в. привело к снижению разрушающего усилия в сухом состоянии до первоначальных значений; это количество было избыточным, так как имеющиеся отрицательно заряженные активные центры (гидроксильные группы) целлюлозных волокон приняли участие в образовании бета-кетозэфиров и межволоконных связей. Поэтому избыточное количество молекул полиамидной смолы располагается между волокнами и является «инертным» веществом, присутствующим в структуре бумаги и картона.

Наилучшая впитываемость бумаги (элементарных слоев картона) достигается при использовании в бумажных массах образца № 3 полиамидной смолы (кривые 4–6 на рис. 2.19, б). Наименьшая впитываемость воды при одностороннем смачивании, не превышающая 53 г/м², характерна для образцов бумаги, изготовленных из целлюлозных масс, содержащих образец № 3 в количестве 0,1% от а. с. в., в то время как исходные образцы бумаги (элементарные слои картона) имели впитываемость 70 г/м².

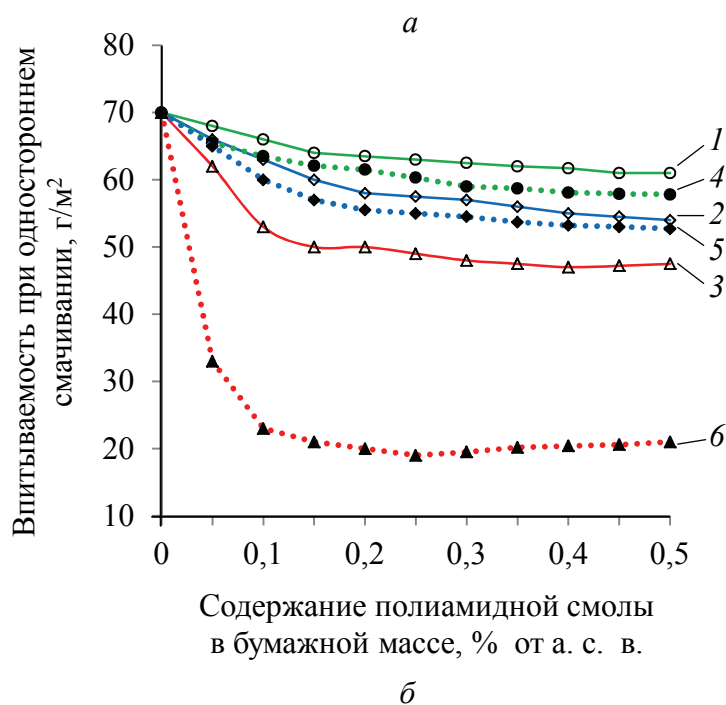
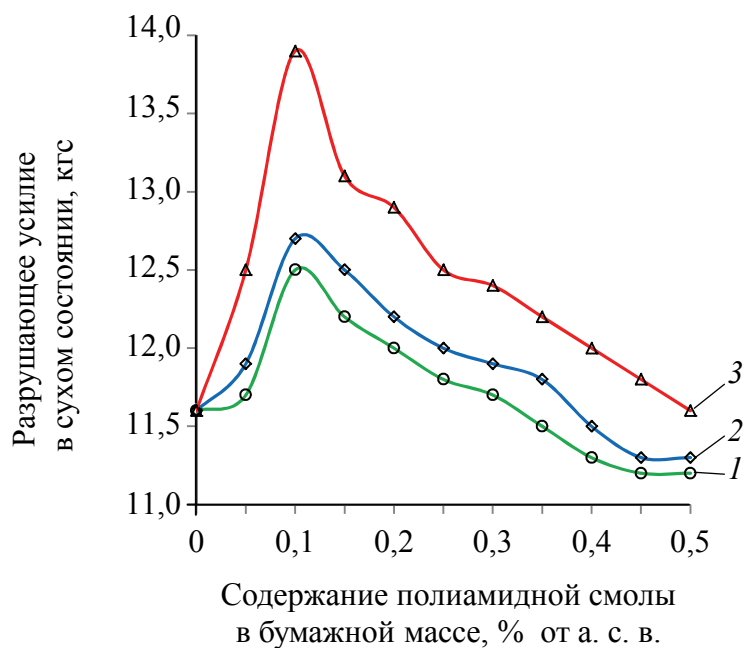


Рис. 2.19. Зависимости разрушающего усилия в сухом состоянии (а) и впитываемости при одностороннем смачивании (б) бумаги (элементарных слоев картона) от расхода и условий применения полиамидной смолы образцов № 1–3 при введении в бумажную массу: 1–3 – образцов полиамидной смолы и проклеивающего вещества АКД Fennosize KD 225 YP с расходом 0,12% от а. с. в.; 4–6 – образцов полиамидной смолы

Эти данные свидетельствуют о возможности повышения гидрофобности бумаги при невысоком расходе полиамидной смолы. Таким образом, полученные результаты подтверждают выдвинутую научную гипотезу о гидрофобизирующем действии полиамидной смолы за счет присутствия в ее структуре смоляных кислот и дополняют известную концепцию об их гидрофобизирующем действии [164].

Установлено, что дальнейшее увеличение содержания в бумажной массе полиамидной смолы от 0,1 до 0,5% от а. с. в. не оказывает существенного влияния на гидрофобность бумаги (элементарных слоев картона), о чем говорит незначительное снижение впитываемости при одностороннем смачивании (от 53 до 47 г/м²).

Дополнительное присутствие в бумажных массах синтетического проклеивающего вещества АКД FennoSize KD 225 YP способствует дальнейшему улучшению гидрофобности образцов бумаги (элементарных слоев картона), о чем свидетельствует снижение впитываемости до 23 г/м² при одностороннем смачивании (кривые 1–3 на рис. 2.19, а).

Следовательно, в лабораторных условиях для исследованных бинарных систем «FennoSize KD 225 YP – образец № 1» (кривая 1 на рис. 2.19), «FennoSize KD 225 YP – образец № 2» (кривая 2 на рис. 2.19), «FennoSize KD 225 YP – образец № 3» (кривая 3 на рис. 2.19) подтверждены гидрофобизирующие и упрочняющие свойства синтезированной полиамидной смолы (образцы № 1–3).

Обнаружено, что образец № 3 (соотношение канифоль : адипиновая кислота : диэтилентриамин равно 1 : 8 : 8) является наиболее эффективным бифункциональным веществом по сравнению с образцами № 1 и 2.

Показано, что в ИК-спектре образца бумаги, изготовленного с применением синтезированной полиамидной смолы (рис. 2.20, спектр 2), отсутствует полоса валентных колебаний при длине волны 1203,6 см⁻¹, характерная для ОН-групп целлюлозы (спектр 1), чувствительных к химическим и структурным превращениям.

Можно предположить, что происходит разрушение межмолекулярных связей между молекулами целлюлозы с образованием водородных связей между гидроксильными группами молекул целлюлозного волокна и азотсодержащими группами полиамидной смолы.

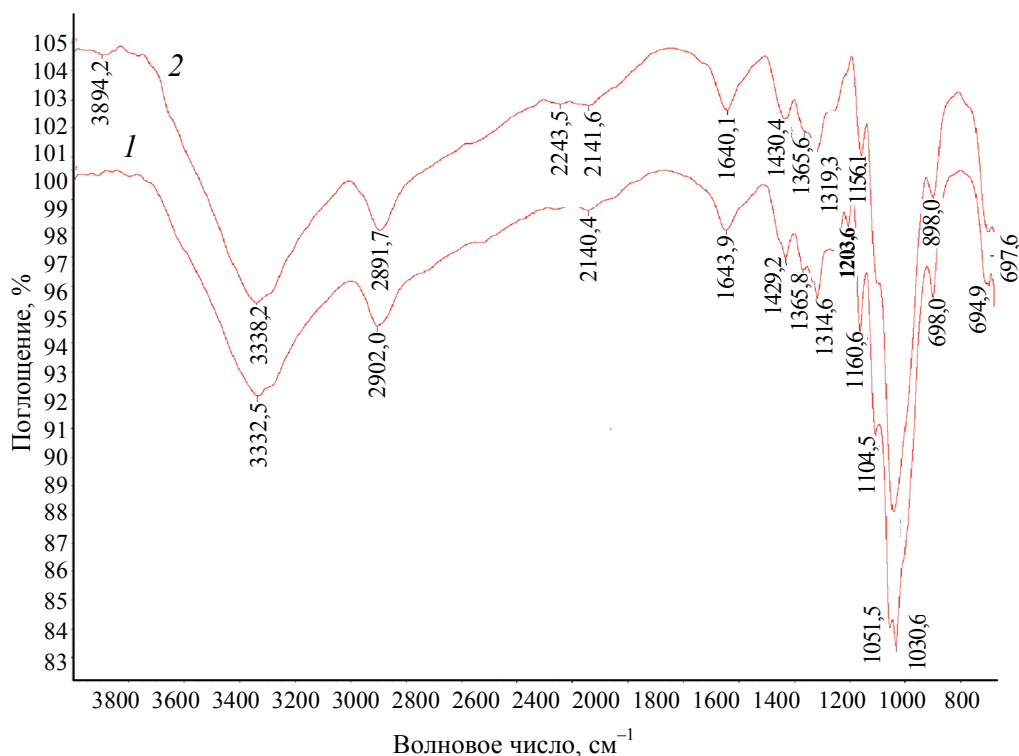


Рис. 2.20. ИК-спектры образцов целлюлозы (1) и бумаги из целлюлозы (2) с добавлением полиамидной смолы (0,1% от а. с. в.)

Таким образом, полученные результаты исследования функциональных (упрочняющих и гидрофобизирующих) свойств полиамидной смолы в зависимости от соотношения исходных компонентов (канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина) позволяют сделать следующие выводы:

- полиамидная смола, синтезированная на основе смоляных кислот талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина при их мольном соотношении соответственно 1 : 8 : 8, обладает упрочняющими и гидрофобизирующими свойствами и является наиболее эффективной при введении ее в бумажные массы в количестве 0,1% от а. с. в.;

- упрочняющее действие полиамидной смолы обусловлено наличием в ее структуре азотсодержащих групп (амино- и амидогрупп), способных электростатически взаимодействовать с гидроксильными группами волокон с образованием водородных связей;

- гидрофобизирующее действие является следствием наличия смоляных кислот в структуре полиамидной смолы, способных образовывать гидрофобные участки на волокне в результате

термической обработки образцов бумаги (элементарных слоев картона) при их сушке;

– использование полиамидной смолы в системе с эмульсией АКД позволяет управлять процессом проклейки бумаги и картона, о чем свидетельствует возможность снижения впитываемости бумаги и картона до 24%, и, следовательно, уменьшить расход эмульсии АКД.

2.1.4. Технологический режим получения полиамидной смолы с бифункциональными (упрочняющими и гидрофобизирующими) свойствами

Получение полиамидной смолы осуществляли согласно блок-схеме (рис. 2.21), включающей три стадии [163]:

стадия 1 – модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином (порция 1) с получением *продукта А* (амидов смоляных кислот талловой канифоли);

стадия 2 – поликонденсация – взаимодействие *продукта А* с диэтилентриамином (порция 2) и адипиновой кислотой с образованием *продукта В* (полиамидной смолы);

стадия 3 – двухэтапное разведение полиамидной смолы, содержащей 100% сухих веществ, водой до содержания сухих веществ 10–12% с получением *продукта В*.

Продукт А получали модифицированием смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином при их мольном соотношении, равном 1 : 8. В трехгорлую колбу загружали нужное количество талловой канифоли, после ее расплавления добавляли $\frac{1}{3}$ от необходимого количества диэтилентриамин (порция 1). При перемешивании реакционную смесь нагревали до 190°C и осуществляли модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином (порция 1) до получения *продукта А* с кислотным числом 70–105 мг КОН/г.

Продукт В получали поликонденсацией *продукта А* и последовательно введенных при постоянном перемешивании $\frac{2}{3}$ от необходимого количества диэтилентриамин (порция 2) и 8 моль адипиновой кислоты. Поликонденсацию выполняли при температуре 160–170°C до кислотного числа *продукта В*, равного не более 40 мг КОН/г. Нагревание реакционной массы выше 170°C приводит к образованию сшитого полимера, не растворимого в воде.

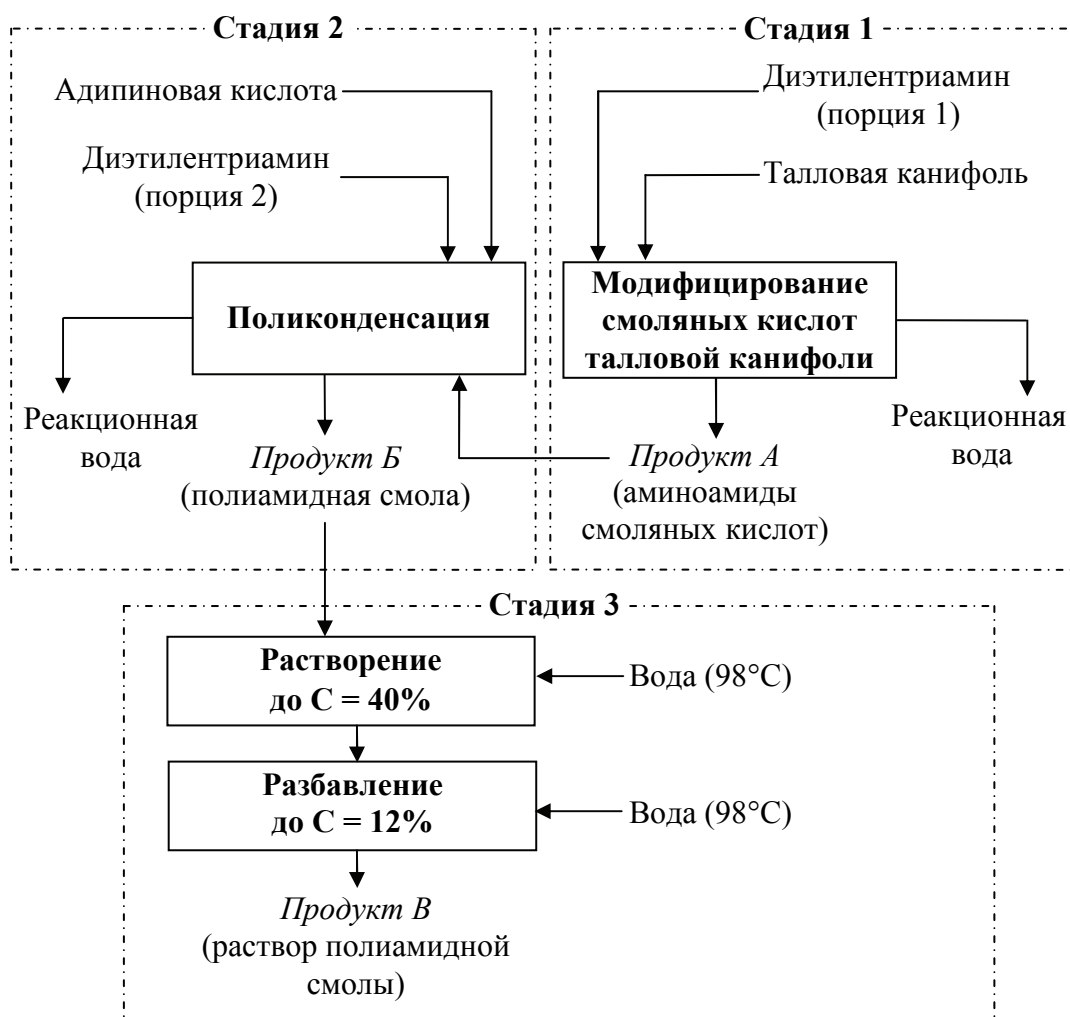


Рис. 2.21. Блок-схема получения полиамидной смолы

Для получения технологического продукта (*продукта В*) осуществляли двухэтапное разбавление водой ($T = 98^\circ\text{C}$) охлажденного до температуры $110\text{--}120^\circ\text{C}$ *продукта В* при постоянном перемешивании сначала до содержания сухих веществ 40%, а затем до содержания сухих веществ до 12%.

Внешний вид полученного раствора полиамидной смолы определяли визуально, поместив его в пробирку из бесцветного стекла диаметром 15–20 мм, путем рассмотрения в проходящем свете. Раствор полиамидной смолы имел следующие физико-химические показатели: светло-коричневый цвет; массовую долю сухих веществ 12%; плотность $1,019\text{ г/см}^3$; рН 9,5; динамическую вязкость при 25°C , равную 16 сР; дзета-потенциал +337 мВ.

На основании отработанной методики получения полиамидной смолы разработана техническая документация на производство полиамидной смолы.

Исследование молекулярной массы полиамидной смолы (продукта Б) и характеристик неоднородности по молекулярной массе. Для использования синтезированной полиамидной смолы в технологии бумаги и картона в качестве упрочняющего и гидрофобизирующего вещества она должна соответствовать основным требованиям, предъявляемым к веществам функционального назначения, т. е. быть катионной и неограниченно смешиваться с водой. Установлено, что продукт взаимодействия адипиновой кислоты и диэтилентриамина, модифицированный амидами смоляных кислот талловой канифоли (образец № 3), растворим в воде, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, что объясняется наличием гидрофильных групп в структуре полимера.

Кроме того, известно [165, 166], что растворимость полимеров зависит от структуры макромолекулярных цепей, которые могут быть жесткими или гибкими с линейной, разветвленной или сетчатой структурой. Исходя из строения полиамидной смолы, обусловленного условиями синтеза, можно сделать вывод о ее линейной структуре.

Для определения молекулярной массы полиамидной смолы применяли метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Анализ полученных данных показал, что среднечисловая молекулярная масса M_n полимера составила 273,47 г/моль; среднемассовая молекулярная масса M_w – 13 469 г/моль; среднеседиментационная молекулярная масса M_z – 25 342 г/моль. Следовательно, индекс полидисперсности D равен 49,254, а степень неоднородности полимера составляет 48,254, что свидетельствует о полидисперсности полиамидной смолы, т. е. она состоит из цепей разной длины и неодинаковой молекулярной массы, что, в свою очередь, характерно для синтетических высокомолекулярных соединений [165, 166].

По результатам фракционирования полиамидной смолы построены кривые молекулярно-массового распределения (рис. 2.22).

Установлено, что максимальную долю (50%) в полиамидной смоле составляет фракция из цепей с относительной молекулярной массой около 16 000. Значит, синтезированная полиамидная смола является высокомолекулярным соединением неоднородного состава со среднемассовой молекулярной массой, равной 13 000–16 000.

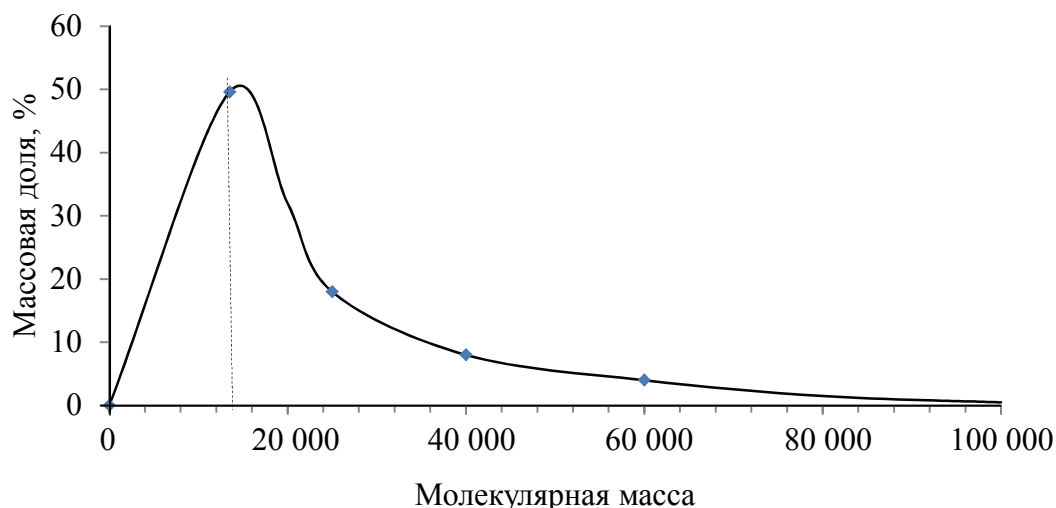


Рис. 2.22. Кривая молекулярно-массового распределения полиамидной смолы

Изучение термической стабильности полиамидной смолы.

Необходимость проведения термогравиметрических исследований полиамидной смолы связана с тем, что в литературе отсутствуют данные о термической стабильности продукта взаимодействия смоляных кислот, диэтилентриамин и адипиновой кислоты, что имеет важное значение при дальнейшем ее использовании в технологии бумаги и картона, где на стадии сушки температура достигает 125–135°C. Поэтому интерес представляло исследование динамики термоокислительной деструкции полиамидной смолы методом ДТА. Анализ термограммы (рис. 2.23) позволяет сделать вывод о высокой тепловой активности присутствующих функциональных групп.

В интервале температур 30–280°C на кривой DTG не наблюдали особых тепловых эффектов, что также подтверждается низким показателем потери массы на кривой TG, составляющей 3–9%. Это обусловлено как стабильностью фенантреновой структуры смоляных кислот канифоли, так и прочностью амидной и аминной связей, присутствующих в исследуемом образце. При нагревании образца в области 280–350°C отмечался экзотермический эффект при температуре 306°C, который предположительно связан с отщеплением функциональных групп и выделением летучего компонента. При этом максимальная потеря массы в этой области составляла 28%. Данный экзотермический эффект в образце обусловлен термической деструкцией амидной связи [155].

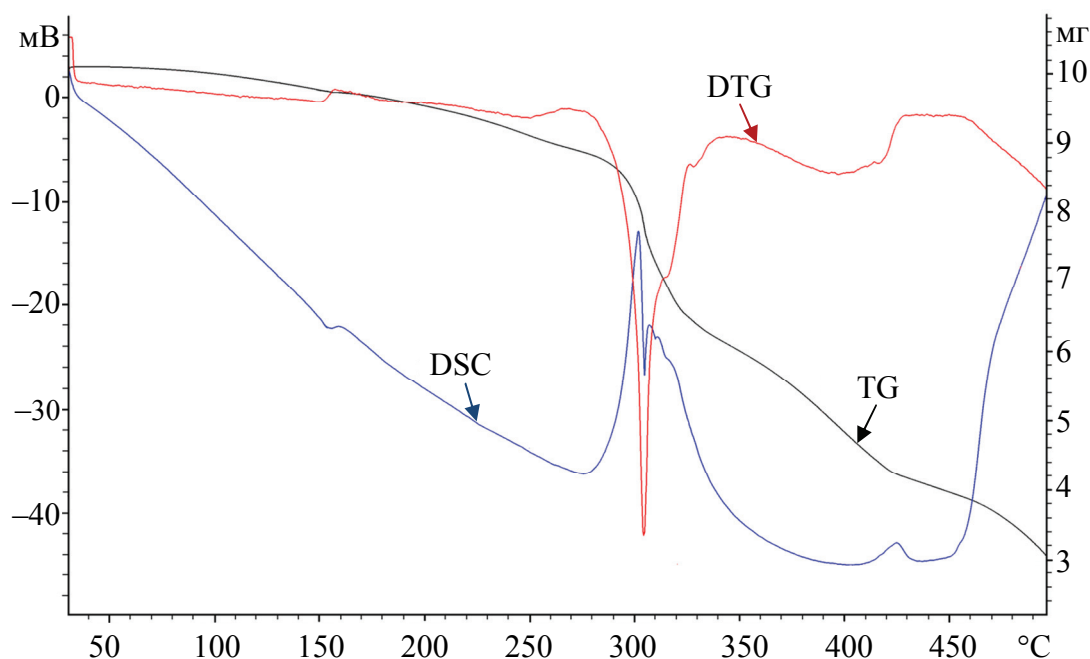


Рис. 2.23. Термограмма полиамидной смолы

При увеличении температуры до 350–430 °C наблюдали незначительный экзотермический эффект, максимальное значение которого приходилось на 400 °C с потерей 18,5% от общей массы образца. Связан данный эффект с разрушением групп $-\text{CH}_2-$ и $\text{C}-\text{N}$. После этого при дальнейшем повышении температуры до 500 °C протекала окончательная деструкция образца полиамидной смолы, вызванная интенсивным его окислением и разрушением фенантроновой структуры смоляных кислот [155].

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

- технологический режим получения полиамидной смолы основан на двухступенчатой поликонденсации в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамин при их соотношении соответственно 1 : 8 : 8 с последующим разбавлением до содержания сухих веществ 10–12% и позволяет синтезировать продукт с комплексом физико-химических, упрочняющих и гидрофобизирующих свойств, требуемых для использования полиамидной смолы при производстве бумаги и картона;

- синтезированная полиамидная смола является высокомолекулярным соединением неоднородного состава со среднемассовой молекулярной массой, равной 13 000–16 000;

- термостабильность полиамидной смолы до температуры 300°С позволяет использовать ее в технологии бумаги и картона;
- раствор полиамидной смолы с массовой долей сухих веществ 12% (технологичный продукт) имел следующие физико-химические показатели: светло-коричневый цвет; плотность 1,019 г/см³; рН 9,5; динамическую вязкость при 25°С, равную 16 сР; дзета-потенциал +337 мВ и устойчивость водного раствора при хранении.

2.1.5. Практические рекомендации получения полиамидной смолы в производственных условиях

Результаты лабораторных исследований по синтезу полиамидной смолы на основе талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина при мольном соотношении соответственно 1 : 8 : 8 позволили разработать следующие практические рекомендации ее получения в производственных условиях:

- материальные балансы для производства 1 т полиамидной смолы (абсолютно сухое вещество) и 1 т раствора полиамидной смолы, содержащего 12% сухих веществ, представлены в табл. 2.3;
- в качестве источника смоляных кислот может быть использована талловая или живичная канифоль;
- модифицирование смоляных кислот канифоли (стадия 1) рекомендуется проводить в течение 4 ч при температуре 180–190°С;

Таблица 2.3

Материальный баланс производства 1 т полиамидной смолы

Наименование сырья	Расход, кг	Наименование сырья	Расход, кг
На 1 т полиамидной смолы (абсолютно сухое вещество)		На 1 т раствора полиамидной смолы (С = 10–12%)	
Талловая (или живичная) канифоль	151,0	Талловая (или живичная) канифоль	15,8
Адипиновая кислота	582,0	Адипиновая кислота	61,0
Диэтилентриамин	411,0	Диэтилентриамин	43,2
		Вода	880,0
Итого*	1000,0	Итого	1000,0

* В процессе получения 1 т полиамидной смолы образуется 144 кг реакционной воды.

– загрузка адипиновой кислоты в реактор (стадия 2) должна осуществляться небольшими порциями в предварительно охлажденную до 150–155°C реакционную массу для предотвращения выброса смеси;

– процесс поликонденсации (стадия 2) следует проводить при температуре 160–170°C до достижения кислотного числа реакционной массы не более 40 мг КОН/г. Дополнительно контролируется способность полиамидной смолы растворяться в воде;

– разбавление полиамидной смолы до концентрации сухих веществ 10–12% (стадия 3) целесообразно осуществлять путем ее перелива из реактора в смеситель, снабженный мешалкой-диспергатором, для дополнительной стабилизации раствора полиамидной смолы;

– важно контролировать следующие физико-химические показатели готового продукта (полиамидной смолы): внешний вид, массовую долю сухих веществ, значение рН, динамическую вязкость.

2.1.6. Организация производства и выпуск опытной партии полиамидной смолы на оборудовании ЧУП «Промхимтехнологии»

На ЧУП «Промхимтехнологии» были получены две опытно-промышленные партии полиамидной смолы в количестве 4000 кг, в том числе 1500 кг – партия 1 и 2500 кг – партия 2. Товарный продукт (ПроХим DUO) представлял собой водный раствор полимера на основе амидов талловой канифоли и продукта поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и предназначен для гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона.

Получение опытно-промышленной партии полиамидной смолы проводилось в соответствии с промышленным технологическим регламентом производства полиамидной смолы ПроХим DUO.

Для получения опытно-промышленной партии полиамидной смолы использовали талловую канифоль (ГОСТ 14201–83), адипиновую кислоту (ГОСТ 10558–80), диэтилентриамин (ТУ 6-02-914-86) и воду (ГОСТ 6709–72).

Технологический процесс получения полиамидной смолы состоял из следующих стадий:

стадия 1 – синтез аминоксидов смоляных кислот канифоли путем модифицирования смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином;

стадия 2 – получение полиамидной смолы поликонденсацией аминоксидов смоляных кислот, полученных на стадии 1, диэтилентриамин и адипиновой кислоты в расплаве;

стадия 3 – разбавление водой полиамидной смолы, образовавшейся на стадии 2, до содержания сухих веществ 10–12%.

На стадии 1 в реактор 1 (рис. 2.24) вместимостью 0,4 м³, снабженный рубашкой, куда поступает теплоноситель (высокотемпературное масло), и перемешивающим устройством (рамной мешалкой), загружали 24/45 кг (через наклонную черту указано количество, необходимое для производства соответственно партии 1 и 2 полиамидной смолы) предварительно измельченной талловой канифоли, нагревали до ее полного расплавления, после чего перемешивали и поднимали температуру до 140–150°C. Далее в реактор заливали диэтилентриамин в количестве 22/41 кг и увеличивали температуру реакционной массы до 180–190°C. В процессе реакции смоляных кислот канифоли с диэтилентриамином выделялись пары воды, которые выводились из реактора. Процесс модифицирования проводили при непрерывном перемешивании при температуре 180–190°C в течение 3–4 ч до кислотного числа промежуточного продукта 104/107 мг КОН/г. В результате были получены аминоксиды смоляных кислот канифоли, представляющие собой при температуре реакции 180–190°C жидкую массу светло-желтого цвета с характерным запахом.

На стадии 2 при постоянном перемешивании температуру реакционной массы в реакторе 1 снижали до 165–170°C. Затем заливали 44/82 кг диэтилентриамин, перемешивали реакционную смесь на протяжении 5–10 мин. После чего при температуре 155–160°C в реактор порциями засыпали адипиновую кислоту в количестве 93,5/175,0 кг. При температуре 155°C происходило интенсивное выделение паров воды. После загрузки всей адипиновой кислоты реактор залуживали, температуру реакционной массы повышали до 165–170°C. Процесс осуществляли при постоянном перемешивании в течение 4 ч до достижения кислотного числа реакционной массы 34/38 мг КОН/г, после чего нагрев в реакторе останавливали. Выделяющиеся в процессе реакции пары воды выводились из реактора и конденсировались. Продукт (полиамидная смола) при температуре реакции 165°C представлял собой вязкую массу коричневого цвета с янтарно-розовым оттенком.

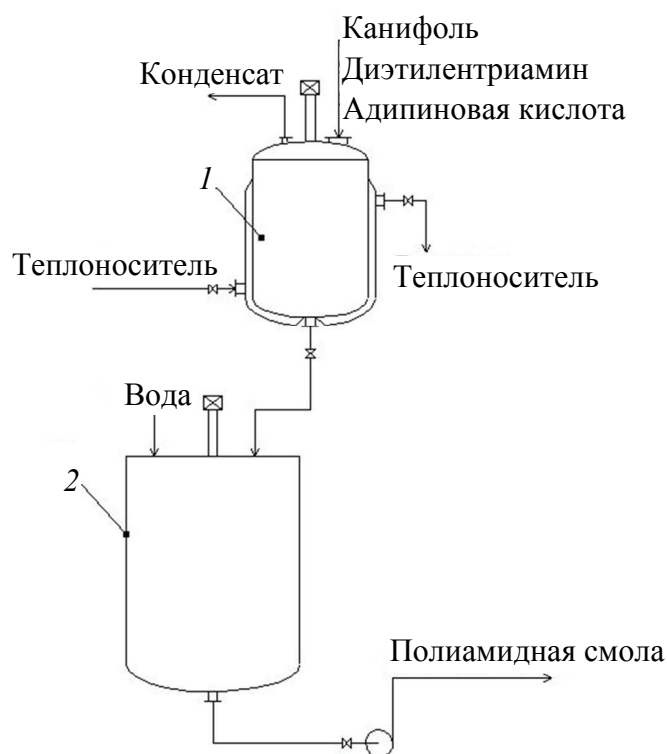


Рис. 2.24. Технологическая схема производства полиамидной смолы:
1 – реактор; 2 – смеситель

На стадии 3 в смеситель 2, оснащенный турбинной мешалкой, заливали 1350/2200 кг воды, куда при постоянном перемешивании из реактора 1 самотеком выгружали полученную полиамидную смолу. После загрузки смолы в смеситель перемешивание продолжали на протяжении 30 мин до получения однородного раствора, который с помощью насоса сливали в кубовые емкости.

Физико-химические показатели полученных опытно-промышленных партий полиамидной смолы приведены в табл. 2.4 и соответствуют требованиям ТУ ВУ 1526670.005-2018.

Материальный баланс производства полиамидной смолы в расчете на 1000 кг представлен в табл. 2.5.

В отличие от крахмала, который требует специальных технологических приемов для получения из него клейстера, полученный товарный продукт (полиамидная смола ПроХим DUO) транспортируется на бумажные и картонные фабрики и не требует дополнительной подготовки перед применением.

Таблица 2.4

**Физико-химические показатели опытно-промышленных партий
полиамидной смолы**

Показатель	Полиамидная смола		
	Норма (согласно ТУ ВУ 1526670.005-2018)	Фактические показатели	
		партия 1	партия 2
Внешний вид	Жидкость светло-коричневого цвета (допускается янтарный оттенок)	Соответствует	
Массовая доля сухого ве- щества, %	10,0–12,0	10,8	12,0
Водородный показатель рН	8,0–11,5	8,83	9,51
Динамическая вязкость при 25°С, сР (сантипуазы)	Не менее 10	15	16
Кислотное число а. с. в., мг КОН/г	Не более 40	34	38

Таблица 2.5

**Материальный баланс производства
1000 кг полиамидной смолы**

Наименование компонента	кг	%	Наименование компонента	кг	%
Приход			Расход		
Талловая (или живич- ная) канифоль	18,12	1,78	ПроХим DUO	1000,00	98,30
Адипиновая кислота	69,84	6,87			
Диэтилентриамин	49,32	4,85			
Вода	880,00	86,50	Вода	17,28	1,70
Итого	1017,28	100,00	Итого	1017,28	100,00

Разработанная импортозамещающая технология производства полиамидной смолы на основе адипиновой кислоты, диэтилентриамин и смоляных кислот талловой канифоли позволяет получить водорастворимый катионный продукт, оказывающий гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумагу и картон. Полиамидная смола полностью заменяет импортные упрочняющие вещества (Hi-Cat, Neitrobond WS 13, Floures DS 150, Floures 130, Fennostrenght PA 13) и частично (10–15%) синтетические проклеивающие вещества (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150HP, Флоу-

сайз-200). Она представляет собой полимерное соединение и существенно отличается от импортных продуктов исходными сырьевыми компонентами, структурой, видом и содержанием активных функциональных групп, степенью полимеризации, молекулярной массой и технологией получения и применения.

Таким образом, производство полиамидной смолы по разработанной нами технологии в условиях ЧУП «Промхимтехнологии» не вызвало технологических трудностей. Полученный товарный продукт ПроХим DUO отвечал требованиям ТУ ВУ 190526670.005-2018. При получении опытно-промышленных партий полиамидной смолы расходные нормы сырья на 1 т готового продукта соответствовали регламентируемому.

2.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ В БУМАЖНЫХ МАССАХ ПО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ И ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИЯМ

2.2.1. Проблемы одновременного упрочнения и гидрофобизации в технологии бумаги и картона

Высококачественные виды бумаги и картона должны обладать комплексом свойств, среди которых особое значение имеют прочность и гидрофобность. Прочность, как правило, характеризуется такими показателями, как разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина; гидрофобность – впитываемостью воды при одностороннем смачивании. Для достижения этих показателей качества используют различные бинарные системы, включающие упрочняющие и гидрофобизирующие вещества. Поскольку процессы упрочнения и гидрофобизации являются конкурирующими [129, 141], то принципиальное значение в технологии бумаги и картона имеют два основных технологических фактора: во-первых, виды и расходы применяемых упрочняющих и гидрофобизирующих веществ и, во-вторых, последовательность введения их в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные).

Научные публикации [129–150] и практический опыт работы целлюлозно-бумажных предприятий свидетельствуют о том, что повышение гидрофобности бумаги и картона сопровождается

снижением их прочности и, наоборот, увеличение прочности бумаги и картона вызывает ухудшение их гидрофобности. Основными причинами являются, во-первых, уменьшение связеобразования и, во-вторых, неравномерное распределение гидрофобных комплексов на поверхности волокон.

Отсутствие научно обоснованных технологических решений по одновременному повышению эффективности процессов упрочнения и гидрофобизации бумаги и картона обуславливает актуальность данной работы с научной и практической точек зрения.

К перспективным способам решения существующей актуальной проблемы, связанной с невозможностью одновременного повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона, относится, по нашему мнению, способ, основанный на замене бинарных систем, включающих упрочняющее и гидрофобизирующее вещества, на одно химическое вещество, обладающее одновременно бифункциональными свойствами (первое – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее).

К веществам, обладающим бифункциональными свойствами (упрочняющими и гидрофобизирующими), как впервые показано нами в лабораторных условиях (глава 5), относится полиамидная смола, полученная двухстадийной поликонденсацией в расплаве смоляных кислот талловой канифоли, диэтилентриамин и адипиновой кислоты. Упрочняющее действие обусловлено наличием в ее структуре азотсодержащих групп (амино- и амидогрупп), способных образовывать дополнительные межмолекулярные связи с отрицательно заряженными гидроксильными группами макромолекул волокон. Гидрофобизирующее действие обеспечивают смоляные кислоты, входящие в состав полиамидной смолы.

Для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности используют синтетические (разнообразные эмульсии АКД) и природные (модифицированные виды канифоли) гидрофобизирующие вещества. Их применение имеет следующие особенности.

При использовании эмульсий на основе АКД (содержат $(20 \pm 2)\%$ сухих (активных) веществ) эти особенности проявляются в следующем:

– гидрофобизирующее действие на бумагу (картон) оказывают бета-кетозефиры, образующиеся в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины на последних 4–6 сушиль-

ных цилиндрах, находящихся в конце второй группы и имеющих температуру 125–135°C; при такой термообработке бумажного (картонного) полотна происходит химическое взаимодействие молекул АКД с активными отрицательно заряженными центрами (гидроксильными группами) волокон;

– для достижения требуемой степени гидрофобности при выпуске макулатурных видов бумаги и картона расход импортного гидрофобизирующего вещества на 20–50% больше по сравнению с целлюлозосодержащими видами продукции; это обусловлено тем, что у первичных (целлюлозных) волокон гидроксильные группы являются «открытыми» для химического взаимодействия с молекулами АКД, в то время как у вторичных (макулатурных) волокон они частично или полностью «заблокированы» частицами ранее введенных химических веществ;

– эффект «расклейки», всегда сопровождающийся при использовании эмульсий АКД; о проявлении «расклейки» свидетельствует нежелательное повышение впитываемости бумаги и картона от 30–70 (норма) до 90–150 г/м²; при менее «удачном» подборе компонентов импортной бинарной системы эффект «расклейки» приводит к дальнейшему повышению впитываемости, достигающей 180 г/м²; особенно заметно эффект «расклейки» проявляется после снятия бумаги (картона) с наката бумагоделательной (картоноделательной) машины через 3–5 сут и более; этот существенный недостаток является одной из основных причин, вызывающей серьезные трудности при гидрофобизации бумаги и картона с применением синтетических гидрофобизирующих веществ в виде эмульсий, полученных на основе АКД.

При использовании гидрофобизирующих веществ на канифольной основе (содержат $(70 \pm 3)\%$ сухих (активных) веществ) эти особенности проявляются в следующем:

– гидрофобизирующее действие на бумагу (картон) оказывают проклеивающие комплексы, образующиеся в присутствии электролитов; в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины при температуре 120–125°C сначала происходит их распределение и фиксация (адгезия) на поверхности целлюлозных волокон, а затем плавление и спекание с образованием гидрофобной пленки;

– для применения в технологии бумаги и картона требуется, как правило, приготовление из них эмульсий ($C = 2\text{--}5\%$).

В то же время отсутствуют вещества, способные оказывать на бумагу и картон одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие.

В данной работе впервые получено новое соединение в виде полиамидной смолы, обладающей бифункциональными свойствами (первое – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее).

Для приведенных ниже исследований применяли синтезированную полиамидную смолу, которая представляла собой раствор светло-коричневого цвета, содержащий 12% сухих веществ и имеющий плотность 1,023 г/см³, рН 9,51, динамическую вязкость при 25°С, равную 16 сР, и дзета-потенциал +349 мВ.

Содержание полиамидной смолы в бумажных массах варьировали в широком диапазоне (0,05–0,50% от а. с. в.). В качестве гидрофобизирующих веществ вводили импортные эмульсии АКД (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738). Для упрочнения в сухом состоянии образцов бумаги (элементарных слоев картона) использовали катионный крахмал марки Hi-Cat, широко применяемый на целлюлозно-бумажных предприятиях за рубежом, в России и Беларуси.

Образцы бумаги (элементарные слои картона) изготавливали из бумажных масс, отличающихся компонентным составом и представляющих собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являлись волокна (целлюлозные и макулатурные) и частицы химических веществ, а дисперсионной средой была вода.

Ниже приведены результаты исследования для достижения поставленной цели и решения сформулированных выше задач на основе изучения следующих дисперсных систем:

– дисперсная система «целлюлозные волокна – частицы упрочняющего вещества»; в качестве упрочняющего вещества использовали полиамидную смолу (содержание увеличивали от 0,05 до 0,50% от а. с. в.);

– дисперсная система «целлюлозные волокна – частицы упрочняющего вещества – частицы гидрофобизирующего вещества»; в качестве упрочняющего вещества применяли полиамидную смолу (содержание увеличивали от 0,05 до 0,50% от а. с. в.), а в качестве гидрофобизирующего вещества – эмульсию АКД Fennosize KD 225 YP (0,12% от а. с. в.);

– дисперсная система «целлюлозные волокна – частицы гидрофобизирующего вещества – частицы упрочняющего вещества»;

в качестве гидрофобизирующего вещества использовали эмульсию АКД Fennosize KD 225 YP (0,12% от а. с. в.), а в качестве упрочняющего вещества – полиамидную смолу (содержание увеличивали от 0,05 до 0,50% от а. с. в.);

– дисперсная система «макулатурные волокна – частицы упрочняющего вещества»; в качестве упрочняющих веществ применяли полиамидную смолу (содержание увеличивали от 0,05 до 0,50% от а. с. в.) и катионный крахмал Hi-Cat (0,38% от а. с. в.);

– дисперсная система «макулатурные волокна – частицы упрочняющего вещества – частицы гидрофобизирующего вещества»; в качестве упрочняющих веществ использовали полиамидную смолу (0,1% от а. с. в.) и катионный крахмал Hi-Cat (0,38% от а. с. в.); в качестве гидрофобизирующего вещества применяли эмульсию АКД Fennosize KD 225 YP (0,12% от а. с. в.).

2.2.2. Исследование влияния основных технологических факторов на прочность и гидрофобность образцов бумаги и картона, полученных с использованием в их бумажных массах полиамидной смолы

Основными технологическими факторами, влияющими на прочность и гидрофобность бумаги и картона, изготовленных с использованием полиамидной смолы, на наш взгляд, являются:

– вид волокнистых полуфабрикатов (традиционно перерабатываемые виды целлюлозы и макулатуры) и их бумагообразующие свойства;

– содержание полиамидной смолы в бумажных массах;

– последовательность введения в волокнистую суспензию компонентов бинарной системы «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество»;

– компонентный состав бинарной системы «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество», отличающейся видом и физико-химическими свойствами применяемых химических веществ.

Вид волокнистых полуфабрикатов. Волокнистые суспензии, полученные из различных видов целлюлозы и макулатуры, отличаются бумагообразующими свойствами, что объясняется размерами волокон (длина, толщина) и их фракционным составом, а также степенью их фибриллирования.

К традиционно перерабатываемым видам первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) относится целлюлоза, полученная из хвойных и/или лиственных пород древесины по щелочному (сульфатному и натронному) или сульфитному (бисульфитному, моносулфитному и сульфитному) способу, небеленая или беленая.

Вторичным видом волокнистых полуфабрикатов является макулатура, которая подразделяется на 13 марок – МС-1Б, МС-2Б, ..., МС-13Б.

Разнообразные виды бумаги и картона изготавливают, как правило, из индивидуальных волокнистых полуфабрикатов или их смесей.

Для исследований нами использованы сульфатная беленая целлюлоза из лиственных пород древесины и макулатура марок МС-5Б и МС-6Б, волокнистые суспензии которых изготовлены в лабораторных условиях, а также отобраны из производственного потока филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – предприятие).

С целью исследования влияния вида волокнистого полуфабриката (целлюлозы и макулатуры) на прочность и гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных с применением полиамидной смолы, на первом этапе по стандартной методике получали образцы бумаги (элементарные слои картона) из лабораторных волокнистых суспензий целлюлозы и макулатуры по блок-схеме (рис. 2.25). Полиамидную смолу вводили в волокнистые суспензии в количестве 0,05–0,50% от а. с. в. Образец сравнения получали без использования исследуемой полиамидной смолы.

Прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из сульфатной беленой целлюлозы из лиственных пород древесины (кривая 1) и макулатуры (кривая 2), оценивали разрушающим усилием в сухом состоянии (см. рис. 2.26, *а* на с. 132), а гидрофобность – впитываемостью при одностороннем смачивании (рис. 2.26, *б*).

Вид волокнистого полуфабриката (первичное или вторичное сырье) при изготовлении бумаги и картона влияет на степень фибриллирования волокон и, следовательно, на присутствие активных гидроксильных групп, способных электростатически взаимодействовать с азотсодержащими группами полиамидной смолы.

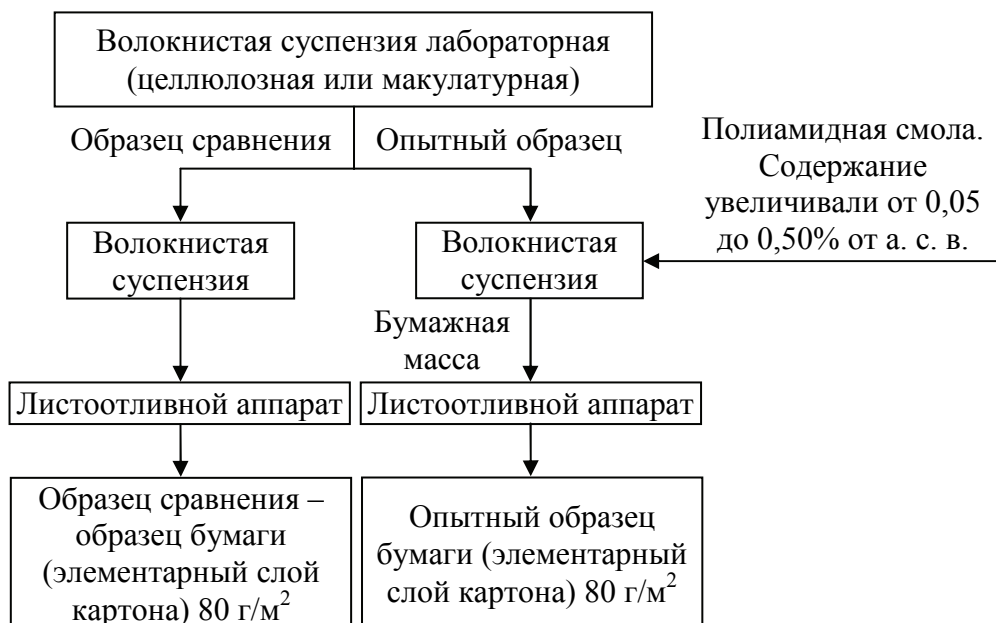
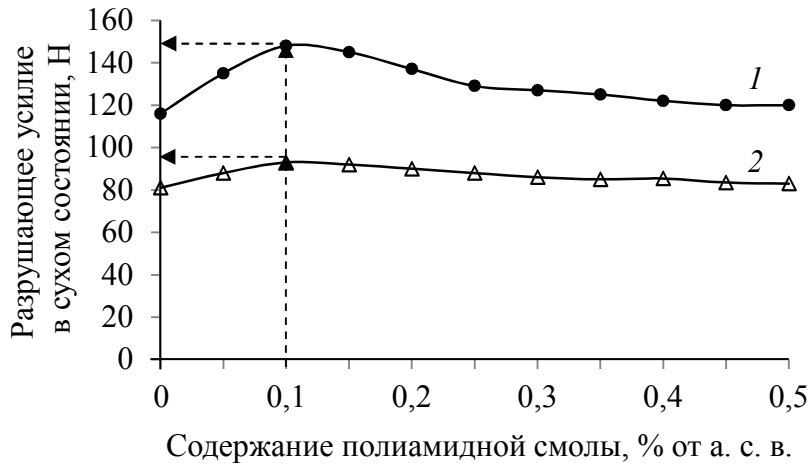
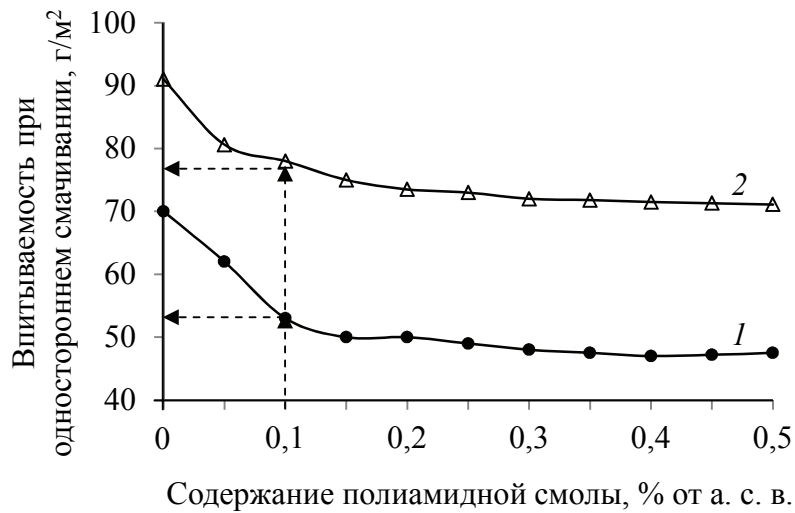


Рис. 2.25. Блок-схема получения образцов бумаги (элементарных слоев картона) из целлюлозы и макулатуры с использованием полиамидной смолы (опытный образец) и без нее (образец сравнения)

Получено (рис. 2.26, а), что разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (элементарных слоев картона) существенно зависит от расхода полиамидной смолы и вида волокнистого сырья. Представленные зависимости свидетельствуют о том, что полиамидная смола оказывает значительное упрочняющее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона), изготовленные из первичного (целлюлозы) и вторичного (макулатуры) волокнистого сырья, при ее содержании в бумажных массах 0,1% от а. с. в. Прирост разрушающего усилия при этом составил соответственно 21 и 13% по сравнению с образцами бумаги (элементарными слоями картона) без добавления полиамидной смолы. Дальнейшее увеличение количества полиамидной смолы от 0,1 до 0,5% от а. с. в. приводит к снижению разрушающего усилия в сухом состоянии до первоначальных значений в обоих случаях. На наш взгляд, это количество является избыточным, так как имеющиеся отрицательно заряженные активные центры (гидроксильные группы) целлюлозных волокон приняли участие в образовании дополнительных межволоконных связей с азотсодержащими группами полиамидной смолы. Поэтому избыточное количество ее молекул располагается между волокнами и является «инертным» веществом, присутствующим в структуре бумаги и картона.



a



б

Рис. 2.26. Зависимости разрушающего усилия в сухом состоянии (*a*) и впитываемости при одностороннем смачивании (*б*) образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы (1) и макулатуры (2), от содержания полиамидной смолы в бумажных массах

Установлено, что при содержании полиамидной смолы в бумажной массе 0,1% от а. с. в. наблюдается наименьшая впитываемость воды при одностороннем смачивании, не превышающая 53 г/м^2 , для образцов бумаги, изготовленных из целлюлозных масс, и 78 г/м^2 – для образцов бумаги из макулатуры. Исходные образцы бумаги (элементарные слои картона) имели впитываемость 70 и 90 г/м^2 соответственно. Эти данные свидетельствуют о

возможности повышения гидрофобности бумаги (картона) при невысоком расходе полиамидной смолы: снижение впитываемости при одностороннем смачивании для образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из целлюлозы и макулатуры, составило соответственно 24 и 14%. Дальнейшее увеличение содержания в целлюлозных и макулатурных бумажных массах полиамидной смолы от 0,1 до 0,5% от а. с. в. не оказывает существенного влияния на гидрофобность бумаги (элементарных слоев картона), что указывает на незначительное снижение впитываемости при одностороннем смачивании: от 53 до 47 г/м² (на 11%) и от 78 до 71 г/м² (на 7%) для целлюлозных и макулатурных масс соответственно.

Сопоставительный анализ приведенных результатов исследования позволяет сделать два основных важных вывода по функциональным свойствам полиамидной смолы: во-первых, упрочняющее действие полиамидной смолы на структуру бумаги и картона сопоставимо, на наш взгляд, с упрочняющим действием широко используемого на предприятиях для придания прочности в сухом состоянии катионного крахмала, что позволяет ее применять вместо катионного крахмала; во-вторых, гидрофобизирующее действие, которое она оказывает на структуру бумаги и картона, составляет 10–15% и более, что может способствовать экономии гидрофобизирующего вещества.

На основании полученных результатов для дальнейшего исследования влияния полиамидной смолы на прочность и гидрофобность бумаги и картона содержание ее в бумажных массах было выбрано 0,1% от а. с. в. [163].

Аналогично получены образцы бумаги (элементарные слои картона) из производственной макулатурной массы (МС-5Б и МС-6Б) по схеме (рис. 2.27), когда вместо импортного катионного крахмала Hi-Cat в количестве 0,38% от а. с. в. (существующая технология) использована отечественная полиамидная смола в количестве 0,1% от а. с. в.

Выбор расхода катионного крахмала Hi-Cat, равный 0,38% от а. с. в., основан на данных производственных расходов упрочняющего вещества для бумаги для гофрирования.

Испытание образцов проводили в лаборатории предприятия. Данный прием использован нами для сравнения показателей качества образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из лабораторных и производственных волокнистых суспензий.

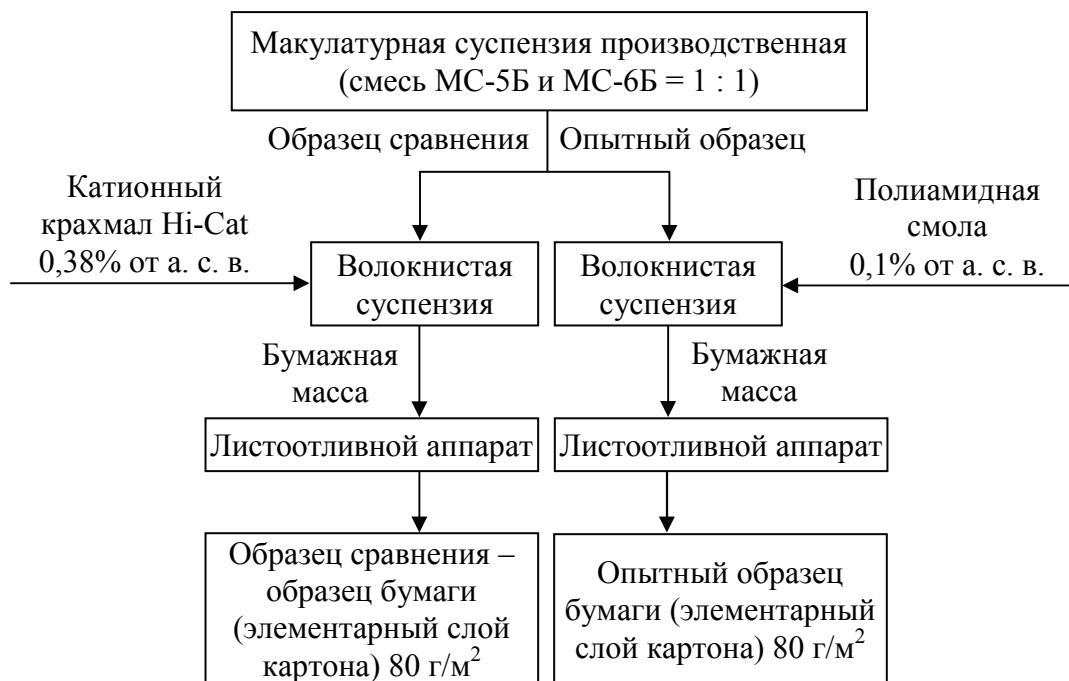


Рис. 2.27. Блок-схема получения образцов бумаги (элементарных слоев картона) из производственной макулатурной суспензии с использованием отечественной полиамидной смолы (предлагаемая технология) и импортного катионного крахмала Hi-Cat (существующая технология)

Прочность и гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) оценивали по показателям качества, регламентируемым техническими условиями на бумагу для гофрирования, – удельному сопротивлению разрыву в машинном направлении, сопротивлению плоскостному и торцевому сжатию и впитываемости в среднем по двум сторонам (табл. 2.6).

Установлено, что при замене катионного крахмала Hi-Cat (0,38% от а. с. в.) на полиамидную смолу (0,1% от а. с. в.) прочностные характеристики изготовленных образцов бумаги (элементарных слоев картона) увеличились на 1–2%, а впитываемость в среднем по двум сторонам уменьшилась с 85 до 76 г/м² (на 11%).

Полученный положительный эффект свидетельствует о способности полиамидной смолы оказывать одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие на макулатурные образцы бумаги (элементарные слои картона).

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

– вид волокнистого полуфабриката (целлюлоза и макулатура) несущественно влияет на функциональные свойства отечественной полиамидной смолы: первое – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее; этот установленный факт говорит об *универсальности* впервые полученной полиамидной смолы;

– использование в бумажных массах отечественной полиамидной смолы (0,1% от а. с. в.) вместо традиционного упрочняющего вещества – катионного крахмала Ni-Cat (0,38% от а. с. в.) позволяет одновременно увеличить до 10–15% прочностные показатели качества бумаги и картона и улучшить на 11% их гидрофобные свойства;

– выдвинутая научная гипотеза о бифункциональности отечественной полиамидной смолы подтверждена результатами исследования: полученный положительный эффект можно объяснить тем, что одновременно улучшаются прочность и гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона);

– *упрочняющее действие* полиамидной смолы обусловлено наличием в структуре amino- ($-\text{NH}-$ и $-\text{NH}_2$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$), способных образовывать дополнительные межволоконные связи с активными гидроксильными группами целлюлозы;

Таблица 2.6

Сравнение качества образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных по существующей и предлагаемой технологиям из производственной макулатурной суспензии

Упрочняющее вещество	Содержание упрочняющего вещества, % от а. с. в.	Качество образцов бумаги (элементарных слоев картона)			
		Прочность			Гидрофобность
		Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м	Сопротивление		
	плоскостному сжатию, Н		торцевому сжатию, кН/м		
Существующая технология (образец сравнения)					
Катионный крахмал Ni-Cat	0,38	4,4	115	0,70	85
Предлагаемая технология					
Полиамидная смола	0,10	4,5	116	0,71	76

– гидрофобизирующее действие оказывают, по нашему мнению, смоляные кислоты, входящие в состав полиамидной смолы;

– универсальность полиамидной смолы, проявляющаяся в упрочняющем и гидрофобизирующем действии на бумагу и картон независимо от используемого вида полуфабриката (целлюлозы или макулатуры), позволяет обеспечить двойной эффект: во-первых, придать бумаге и картону требуемую прочность и, во-вторых, сэкономить (10–15%) традиционно применяемые гидрофобизирующие вещества (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150HP или Dumar VP 738).

Состав бинарной системы и последовательность введения ее компонентов в волокнистую суспензию. Бинарная система представляет собой комплекс химических веществ, оказывающих упрочняющее (первое вещество) и гидрофобизирующее (второе вещество) действие на бумагу и картон.

Процессы упрочнения и гидрофобизации являются конкурирующими, поэтому представляет научный и практический интерес исследовать последовательность введения полиамидной смолы и гидрофобизирующего вещества на основе АКД (как наиболее часто используемого в технологии бумаги и картона) в волокнистую суспензию.

Используемая бинарная система отличалась последовательностью введения в целлюлозные суспензии полиамидной смолы и эмульсии АКД Fennosize KD 225 YP (рис. 2.28).

Действие полиамидной смолы на образцы бумаги (элементарные слои картона) оценивали по таким показателям, как разрушающее усилие в сухом состоянии (упрочняющее действие) и впитываемость при одностороннем смачивании (гидрофобизирующее действие) (см. рис. 2.29 на с. 138).

Установлено [163], что наибольшая эффективность полиамидной смолы как бифункционального вещества достигается при введении в бумажную массу сначала полиамидной смолы, а затем проклеивающего вещества на основе АКД. Получено, что содержание полиамидной смолы в бумажных массах является минимальным и составляет 0,1% от а. с. в.

Разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги (см. рис. 2.29, а) существенно зависит от содержания полиамидной смолы и порядка введения в бумажную массу полиамидной смолы и проклеивающего вещества. Представленные зависимости свиде-

тельствуют о том, что полиамидная смола оказывает значительное упрочняющее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона) при введении ее в бумажную массу в количестве 0,1% от а. с. в. перед проклеивающим веществом на основе АКД. При дальнейшем увеличении содержания полиамидной смолы от 0,1 до 0,5% от а. с. в. наблюдается снижение разрушающего усилия в сухом состоянии в обоих случаях; это количество является избыточным, так как имеющиеся отрицательно заряженные активные центры (гидроксильные группы) целлюлозных волокон приняли участие в образовании дополнительных межволоконных связей с азотсодержащими группами полиамидной смолы и бета-кетоэфиров. Поэтому избыточное количество ее молекул располагается между волокнами и является «инертным» веществом, присутствующим в структуре бумаги и картона.



Рис. 2.28. Блок-схема получения образцов бумаги (элементарных слоев картона) с использованием полиамидной смолы и эмульсии АКД с разной последовательностью их введения в волокнистую суспензию

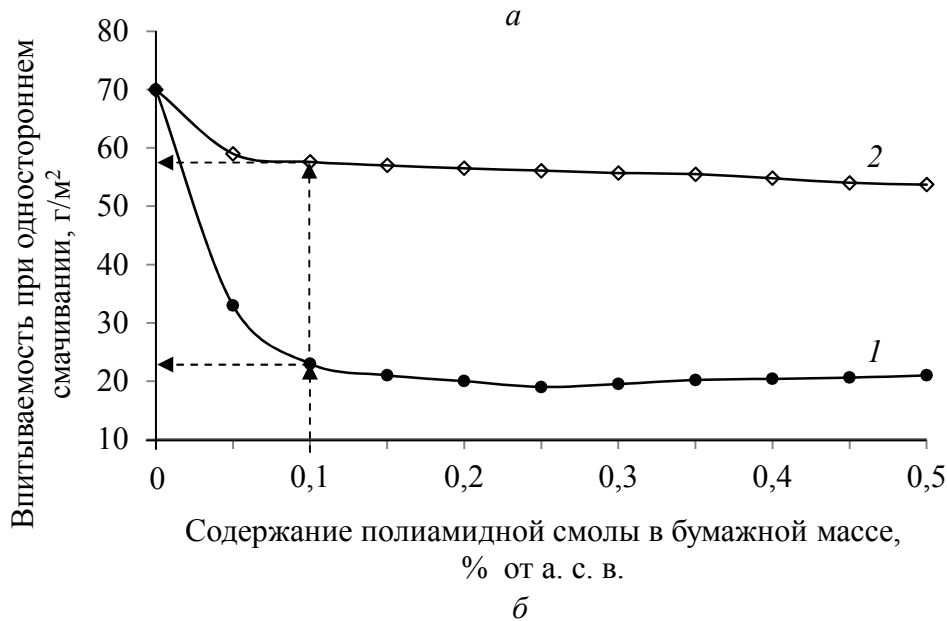
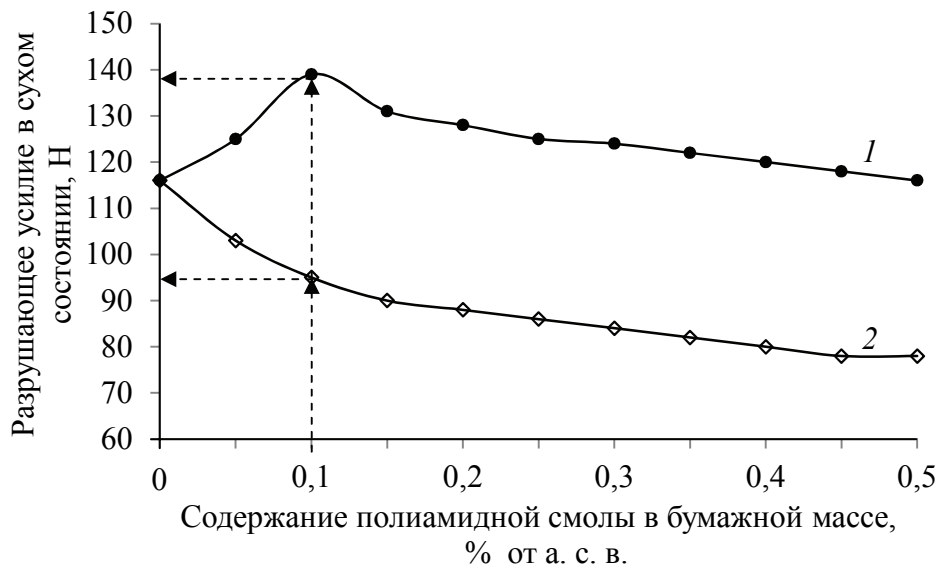


Рис. 2.29. Зависимости разрушающего усилия в сухом состоянии (а) и впитываемости при одностороннем смачивании (б) образцов бумаги (элементарных слоев картона) от содержания полиамидной смолы в бумажной массе:
1 – способ 1; 2 – способ 2

Гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) (рис. 2.29, б) также существенно зависит от содержания полиамидной смолы и наличия в бумажной массе проклеивающего вещества на основе АКД. Наименьшая впитываемость воды при одностороннем смачивании, не превышающая 25 г/м^2 , характерна

для образцов бумаги, изготовленных из бумажной массы, содержащей 0,1% от а. с. в. полиамидной смолы, введенной перед эмульсией АКД. Установлено, что увеличение содержания полиамидной смолы от 0,1 до 0,5% от а. с. в. незначительно влияет на гидрофобность бумаги в обоих случаях: впитываемость уменьшилась с 23 до 21 г/м² и с 57,6 до 53,7 г/м² соответственно при введении в бумажную массу сначала полиамидной смолы, а затем эмульсии АКД, и наоборот. Эти данные свидетельствуют о возможности повышения гидрофобности бумаги при невысоком содержании полиамидной смолы (0,1% от а. с. в.) в присутствии проклеивающего вещества на основе АКД.

На основании полученных результатов для дальнейших исследований влияния полиамидной смолы на прочность и гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) в присутствии проклеивающего вещества на основе АКД (0,12% от а. с. в.) расход полиамидной смолы был выбран 0,1% от а. с. в. Для проверки в лабораторных условиях эффективности полиамидной смолы и сравнения ее с эффективностью традиционно применяемых химических веществ (комплекса химикатов в зависимости от ассортимента выпускаемой продукции) получены образцы бумаги (элементарные слои картона) массоемкостью 80, 100, 112 и 125 г/м² из производственной макулатурной массы (МС-5Б и МС-6Б) по схеме (рис. 2.30).

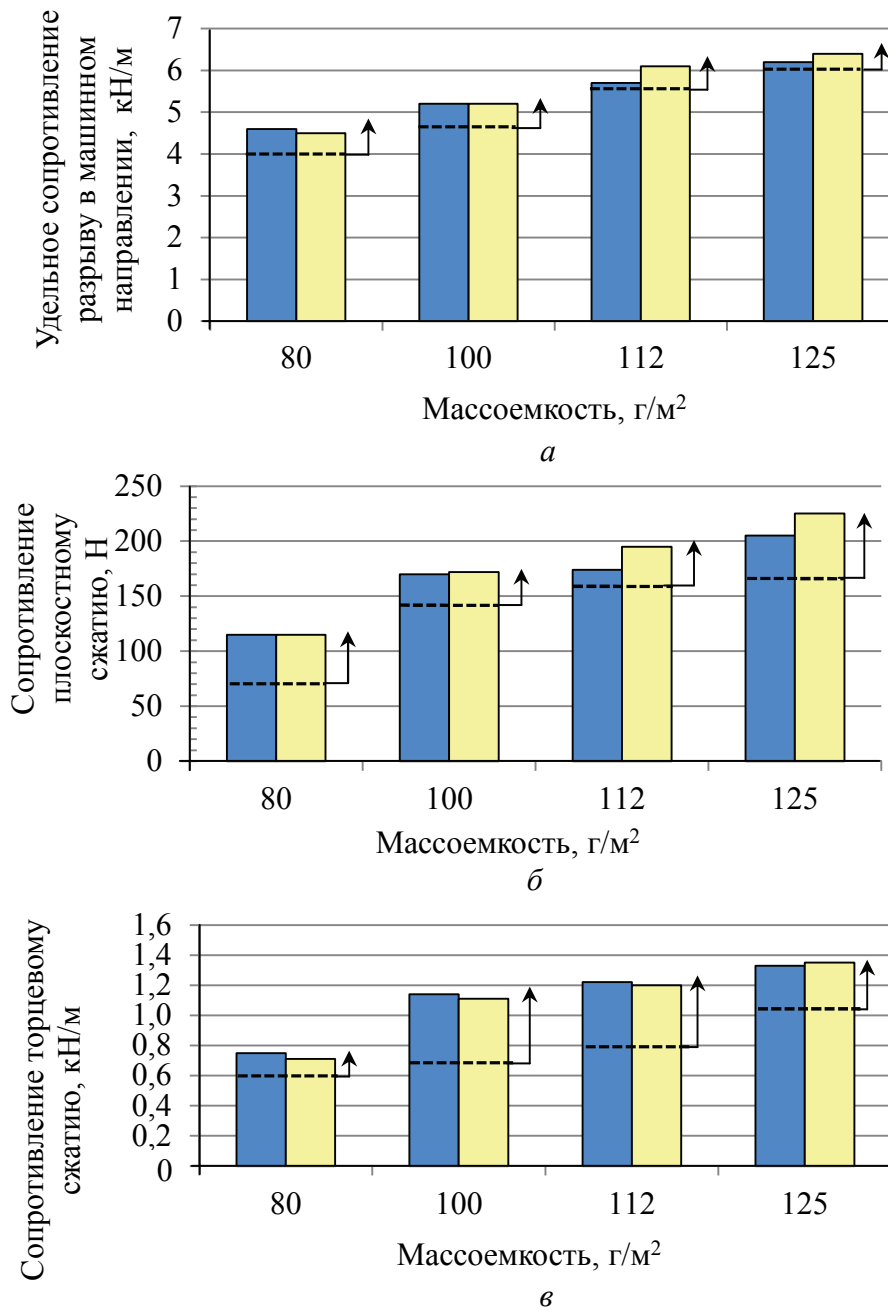
Образцы сравнения получены с применением импортного катионного крахмала Ni-Cat, широко используемого как упрочняющее вещество в сухом состоянии. Выбор расхода катионного крахмала, равный 0,38% от а. с. в., основан на данных производственных расходов упрочняющего вещества для бумаги для гофрирования. Упрочняющее и гидрофобизирующее действие полиамидной смолы на образцы бумаги оценивали по таким показателям, как удельное сопротивление разрыву в машинном направлении (рис. 2.31, *а*), сопротивление плоскостному (рис. 2.31, *б*) и торцевому сжатию (рис. 2.31, *в*) и впитываемость воды в среднем по двум сторонам (см. рис. 2.32 на с. 142), которые определяли в лаборатории предприятия. Комплекс этих показателей качества регламентируется техническими условиями на высококачественные виды бумаги, к числу которых относится бумага для гофрирования марки Б-2. Пределы допустимых значений показаны на рис. 2.31 и 2.32 пунктирными линиями.



Рис. 2.30. Блок-схема получения образцов бумаги (элементарных слоев картона) с использованием полиамидной смолы, катионного крахмала и эмульсии АКД с разной последовательностью их введения в производственную макулатурную суспензию

Установлено (рис. 2.31 и 2.32), что при использовании производственной макулатурной суспензии замена катионного крахмала Hi-Cat (0,38% от а. с. в.) на полиамидную смолу (0,1% от а. с. в.) позволила получить образцы бумаги (элементарные слои картона), качество которых соответствовало требованиям технических условий.

Получено, что при увеличении массоемкости бумаги (элементарных слоев картона) наблюдались стабильность прочностных характеристик и повышение гидрофобности до 14%. Следовательно, полиамидная смола обладает бифункциональными свойствами и способна оказывать одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, что, в свою очередь, позволяет уменьшить расход импортного проклеивающего вещества на основе АКД.



■ – содержание катионного крахмала 0,38% от а. с. в.
 ■ – содержание полиамидной смолы 0,1% от а. с. в.
 - - - ↑ – норма по техническим условиям (не менее)

Рис. 2.31. Диаграммы изменения удельного сопротивления разрыву в машинном направлении (а), сопротивления плоскостному (б) и торцевому (в) сжатию бумаги для гофрирования марки Б-2 в зависимости от ее массоёмкости

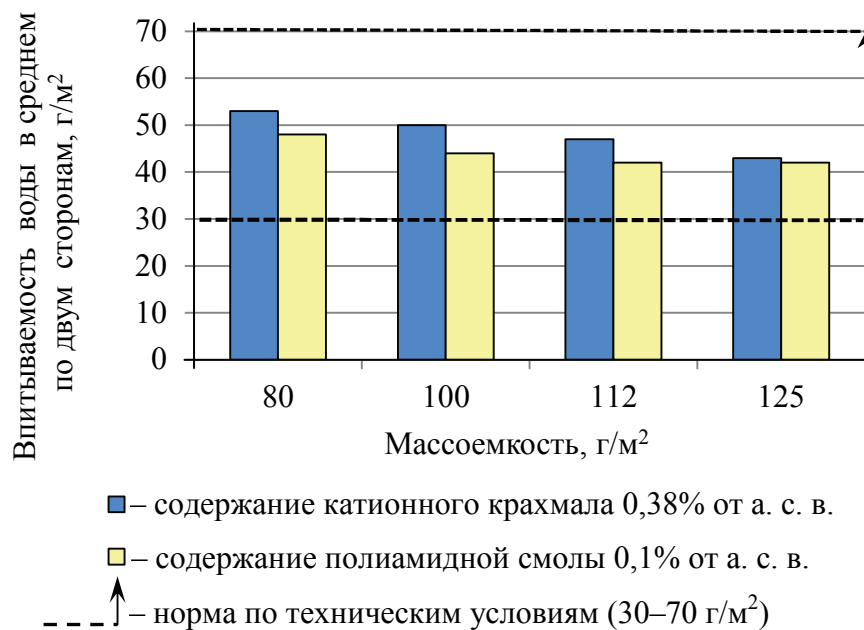


Рис. 2.32. Диаграмма изменения впитываемости воды в среднем по двум сторонам бумаги для гофрирования марки Б-2 в зависимости от ее массовости

Таким образом, сопоставительный анализ полученных результатов исследования позволил сделать выводы, имеющие научное и практическое значение.

Научное заключение состоит в том, что эффективность исследуемой бинарной системы, включающей упрочняющее и гидрофобизирующее вещества, существенно зависит от последовательности введения ее компонентов в целлюлозные бумажные массы.

Установлено, что при замене последовательности «АКД Fenno-size KD 225 UP (0,12% от а. с. в.) – полиамидная смола (0,05–0,50% от а. с. в.)» на последовательность «полиамидная смола – АКД Fenno-size KD 225 UP» в том же количестве достигалась наибольшая эффективность полиамидной смолы как бифункционального вещества, поскольку одновременно наблюдалось улучшение прочности (увеличение разрушающего усилия в сухом состоянии до 20%) и гидрофобности (снижение впитываемости при одностороннем смачивании с 70 до 23 г/м²) образцов бумаги (элементарных слоев картона).

Достижение полученного положительного эффекта (увеличение прочности на 20% и гидрофобности в 3 раза) можно объяс-

нить способностью полиамидной смолы оказывать одновременно упрочняющее действие на бумагу и картон благодаря наличию в ее структуре азотсодержащих групп (амино- ($-\text{NH}-$ и $-\text{NH}_2$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$)), способных электростатически взаимодействовать с активными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, и гидрофобизирующее – за счет присутствия смоляных кислот в ее структуре, способных образовывать гидрофобные участки на поверхности волокон на стадии сушки бумажного (картонного) полотна.

Практическое значение полученных результатов исследования заключается в том, что использование в макулатурной массе бинарной системы «полиамидная смола (0,1% от а. с. в.) – эмульсия АКД FennoSize KD 225 YP (0,12% от а. с. в.)» позволяет полностью заменить традиционно применяемую бинарную систему «катионный крахмал Hi-Cat (0,38% от а. с. в.) – эмульсия АКД FennoSize KD 225 YP (0,12% от а. с. в.)»; при этом с увеличением массоемкости образцов бумаги (элементарных слоев картона) прочность остается стабильной и соответствует требуемым показателям качества; гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) возрастает до 14%.

Таким образом, полиамидная смола обладает бифункциональными свойствами (первое – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее). Наилучшие результаты показала бинарная система «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество», когда в волокнистую суспензию (целлюлозную или макулатурную) сначала вводится полиамидная смола, а затем эмульсия АКД FennoSize KD 225 YP [163].

Механизм бифункционального действия полиамидной смолы на бумагу и картон. Применение конкретного вида проклеивающей эмульсии требует индивидуального подбора упрочняющего вещества. Только в таких случаях представляется возможным минимизировать расходы химических веществ в бинарной системе, оказывающих на бумагу и картон необходимое гидрофобизирующее и упрочняющее действие.

Нерешенной научной проблемой в технологии бумаги и картона является вопрос повышения эффективности процессов упрочнения и гидрофобизации, поскольку они являются конкурирующими. К нерешенной практической проблеме при получении высококачественных видов бумаги и картона относится задача

«удачного» подбора бинарной системы химических веществ «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество» и технологических режимов их использования, обусловленных такими важными факторами, как количество и последовательность введения их в бумажные массы.

Для сравнения эффективности применения синтезированной нами полиамидной смолы получены и испытаны образцы бумаги (элементарные слои картона) из бумажных масс, содержащих традиционно используемые бинарные системы химических веществ, в которых один компонент (Флоурез DS-Q, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A, Hi-Cat) оказывает на бумагу и картон упрочняющее действие, а другой компонент (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738) – гидрофобизирующее действие [163].

В качестве модельного волокнистого полуфабриката выбрана сульфатная беленая целлюлоза из лиственных пород древесины, поскольку ее фракционный состав и бумагообразующие свойства в отличие от макулатуры являются стабильными.

Результаты испытаний (рис. 2.33) образцов бумаги (элементарных слоев картона) при идентичном содержании в целлюлозных массах упрочняющего вещества (0,07% от а. с. в.) и гидрофобизирующего (0,12% от а. с. в.) свидетельствуют о том, что эффективность разработанной бинарной системы № 1 «полиамидная смола – эмульсия АКД Fennosize KD 225 YP» выше, чем традиционно используемых бинарных систем № 2–7 (образцы сравнения).

Установлено, что разработанная полиамидная смола является универсальным веществом, обладающим одновременно упрочняющими и гидрофобизирующими свойствами, и, следовательно, способна заменить наиболее широко применяемые упрочняющие вещества (Hi-Cat, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A).

Кроме того, в случае использования такой бинарной системы, как «полиамидная смола – эмульсия АКД Fennosize KD 225 YP», наблюдается улучшение гидрофобных свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 12%, что позволит сократить расход импортных гидрофобизирующих веществ (Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150HP и Dumar VP 738) в технологии бумаги и картона.

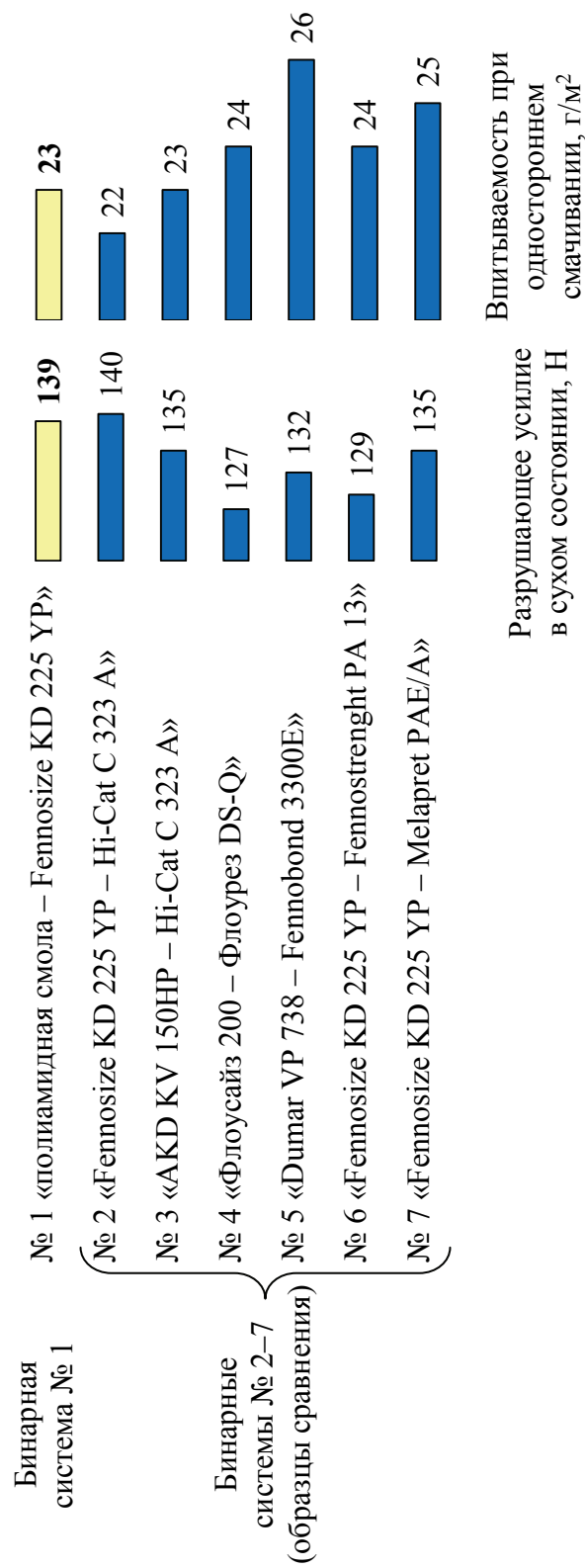


Рис. 2.33. Сравнение прочности и гидрофобности бумаги (элементарных слоев картона), полученных с использованием разработанной полиамидной смолы (бинарная система № 1) и по существующим (бинарные системы № 2–7) технологиям

Упрочнение и гидрофобизация бумаги (элементарных слоев картона) полиамидной смолой происходят, по нашему мнению, по мостиковому механизму (рис. 2.34) [163].

Азотсодержащие группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}-$), присутствующие в структуре синтезированной полиамидной смолы, способны к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными гидроксильными группами целлюлозных волокон, что приводит к образованию межмолекулярных связей и, следовательно, повышению прочности бумаги (элементарных слоев картона), а имеющиеся в структуре полимера углеводородные радикалы смоляных кислот, по нашему мнению, способствуют проклейке бумаги (элементарных слоев картона) за счет образования на их поверхности гидрофобных участков в процессе сушки бумаги (картона).

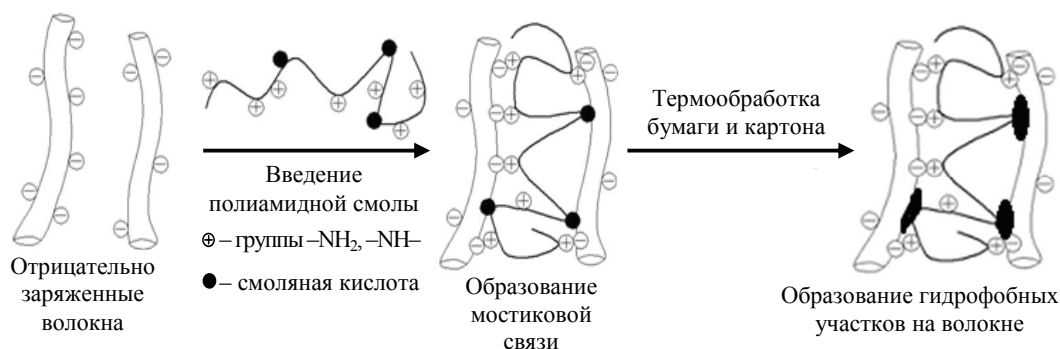


Рис. 2.34. Мостиковый механизм бифункционального действия полиамидной смолы на бумагу и картон

Таким образом, сопоставительный анализ полученных результатов исследования позволил сделать следующие выводы, имеющие научное и практическое значение:

– научное значение заключается в новом механизме бифункционального действия синтезированной полиамидной смолы на образцы бумаги (элементарные слои картона), который состоит в том, что амино- ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$) и амидогруппы ($-\text{CONH}-$), присутствующие в ее структуре, способны электростатически взаимодействовать с активными отрицательно заряженными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, что благоприятствует образованию межмолекулярных связей и повышению прочности бумаги (элементарных слоев картона), а имеющиеся в структуре полимера смоляные кислоты дополнительно способствуют про-

клейке бумаги (элементарных слоев картона) за счет образования на их поверхности гидрофобных участков после термического воздействия на бумагу и картон;

– практическое значение состоит в обнаруженных нами бифункциональных и универсальных свойствах разработанной полиамидной смолы; ее использование в бумажных массах вместо традиционно применяемых упрочняющих веществ (Hi-Cat, Fenobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A) в количестве 0,07% от а. с. в. позволяет увеличить прочность на 10% и уменьшить на 10–15% содержание проклеивающих веществ на основе АКД; использование различных марок синтетических проклеивающих веществ (Fennosize KD 225 UP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738) в бинарных системах «упрочняющее вещество – гидрофобизирующее вещество» в присутствии полиамидной смолы позволяет сократить их содержание в бумажных массах на 10–15% и более с обеспечением максимальной прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона).

2.2.3. Оценка стабильности прочности и гидрофобности бумаги и картона, содержащих новую полиамидную смолу

Одним из основных недостатков в технологии бумаги и картона, проклеенных синтетическими веществами, в частности эмульсиями на основе АКД, является нежелательная дестабилизация показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» при увеличении срока хранения бумаги (картона) до ее переработки.

Цель исследования – изучение стабильности прочности и гидрофобности образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из целлюлозных и макулатурных волокон с использованием полиамидной смолы и катионного крахмал Hi-Cat, проклеенных эмульсией АКД Fennosize KD 225 UP. Состав бумажных масс и качество изготовленных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона) через 1 и 14 сут представлены на рис. 2.35.

Установлено (рис. 2.35), что синтезированная полиамидная смола в отличие от импортного катионного крахмала Hi-Cat оказывает одновременно упрочняющее и частично гидрофобизирующее действие на образцы бумаги (элементарные слои картона) [167].

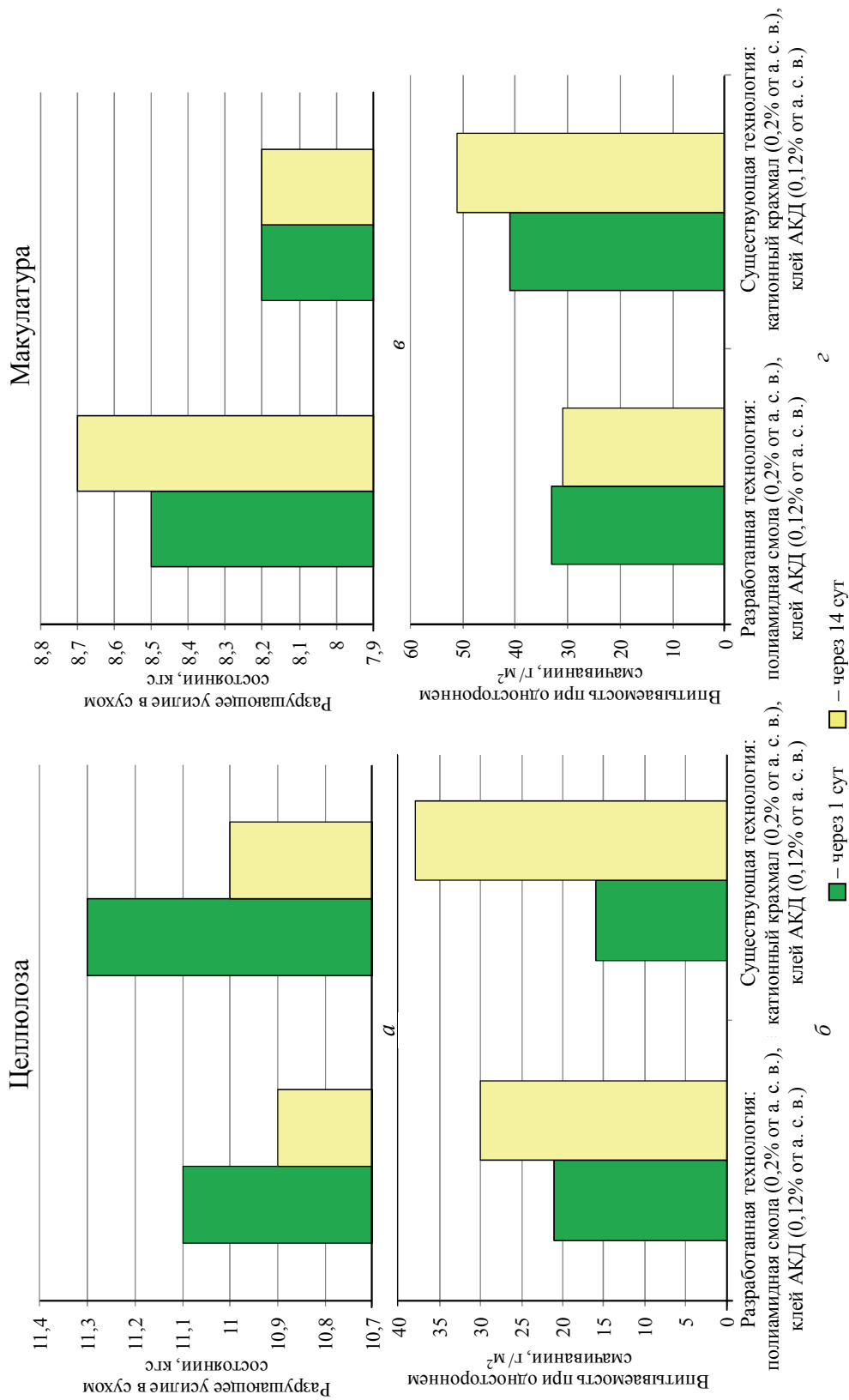


Рис. 2.35. Состав исследуемых бумажных масс (целлюлозных (а, б) и макулатурных (в, г)) и качество изготовленных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона) через 1 и 14 сут

Обнаруженный нами эффект (разработанная технология) характерен для образцов бумаги (элементарных слоев картона) независимо от вида применяемого переработанного волокнистого полуфабриката: первичного – целлюлозы (рис. 2.35, *а* и *б*) или вторичного – макулатуры (рис. 2.35, *в* и *г*). Об этом свидетельствуют увеличение разрушающего усилия в сухом состоянии на 1,8–3,7% и уменьшение впитываемости при одностороннем смачивании на 20,0–23,8%. Кроме того, по значениям показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» по истечении 14 сут для образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из первичных и вторичных волокон с использованием полиамидной смолы (разработанная технология), можно судить об отсутствии эффекта «расклейки», характерного при применении гидрофобизирующей эмульсии на основе АКД по существующей технологии.

Таким образом, сопоставительный анализ полученных результатов исследования позволил сделать выводы, имеющие следующее научное и практическое значение:

- научное значение имеет подтвержденный нами факт, что синтезированная полиамидная смола оказывает на бумагу и картон упрочняющее (разрушающее усилие в сухом состоянии увеличилось на 1,8–3,7%) и гидрофобизирующее действие (впитываемость при одностороннем смачивании уменьшилась на 20,0–23,8%), независимо от вида волокнистого полуфабриката (целлюлоза или макулатура), что свидетельствует об ее бифункциональных свойствах;

- упрочняющее действие обусловлено образованием дополнительных межволоконных связей за счет электростатического взаимодействия присутствующих в структуре полиамидной смолы амино- ($-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$) с активными отрицательно заряженными гидроксильными группами волокон, а гидрофобизирующее действие проявляется благодаря наличию в ее структуре смоляных кислот;

- практическое значение применения разработанной полиамидной смолы связано с ее способностью независимо от вида используемого волокнистого полуфабриката (целлюлозы или макулатуры) предотвращать нежелательный эффект «расклейки», характерный при применении в качестве гидрофобизирующих веществ различных марок эмульсий на основе АКД (Fenno-size KD 225 YP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738), при одновременной стабильности прочности бумаги и картона.

2.2.4. Практические рекомендации применения созданной полиамидной смолы для получения бумаги и картона с улучшенными прочностью и гидрофобностью

Полиамидная смола представляет собой бифункциональное вещество и может использоваться для придания бумаге и картону необходимого комплекса показателей качества, к числу которых относятся прочность бумаги и картона в сухом состоянии и их гидрофобность.

Изготовление высококачественных видов бумаги и картона из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов по разработанной технологии предлагается осуществлять согласно блок-схеме (рис. 2.36), характерной для действующих производств.

Отличительными особенностями разработанной технологии от существующей является то, что:

- синтезированная полиамидная смола в количестве 0,1% от а. с. в. способна полностью заменить традиционно применяемые упрочняющие вещества (Hi-Cat C 323 A, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A) [163];

- ее можно вводить в технологический поток по существующей технологии (например, в машинный бассейн) без приобретения и установки дополнительного оборудования и прокладки коммуникационных линий;

- эффективность полиамидной смолы повышается при установленной рекомендуемой последовательности введения полиамидной смолы и традиционно используемого вещества на основе АКД: сначала в основной технологический поток необходимо добавить полиамидную смолу и равномерно распределить ее в межволоконном пространстве, а затем обеспечить дозирование гидрофобизирующей эмульсии на основе АКД, равномерно распределив ее в межволоконном пространстве [163].

Поскольку полиамидная смола является катионной и способна дополнительно оказывать флокулирующее действие [168], то ее следует дозировать отдельно от анионных функциональных веществ.

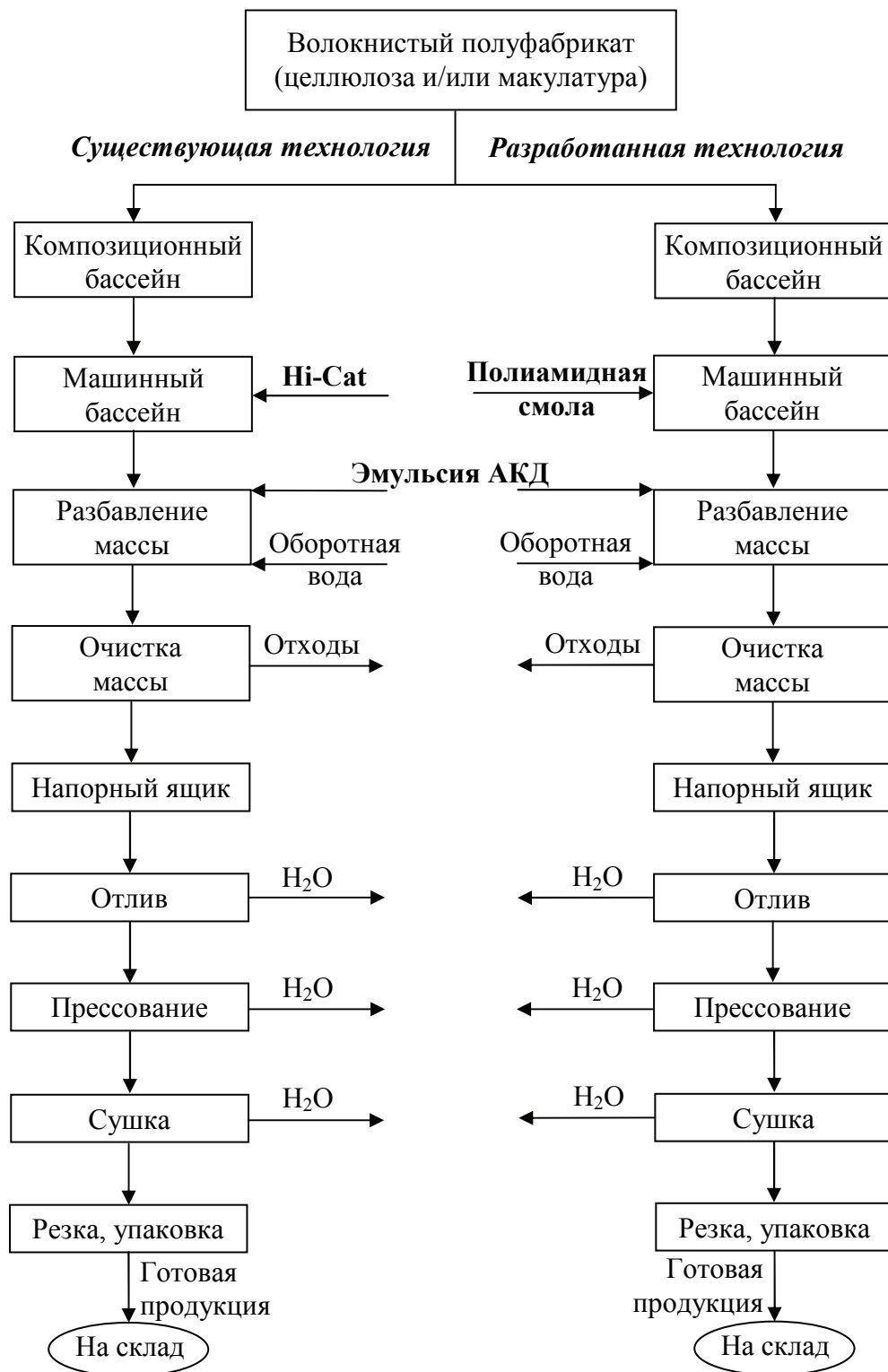


Рис. 2.36. Блок-схема изготовления бумаги и картона из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов по существующей и разработанной технологиям

Разработанный технологический режим применения полиамидной смолы при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона является научно обоснованным и базируется на протекании процессов и явлений, электростатических и химических взаимодействий по следующим основным стадиям:

– *при формировании структуры* бумажного (картонного) полотна на сеточном столе бумагоделательной (картоноделательной) машины, когда осуществляется его обезвоживание и повышается сухость до 20–24%, происходит сближение компонентов бумажной массы и начинает проявляться электростатическое взаимодействие между гидроксильными группами волокон и положительно заряженными амино- и амидогруппами, присутствующими в полиамидной смоле;

– *при прессовании* бумажного (картонного) полотна в прессовой части бумагоделательной (картоноделательной) машины отмечается дальнейшее сближение компонентов, присутствующих в структуре бумажного (картонного) полотна, за счет последующего удаления воды до достижения сухости 40–42%;

– *в сушильной части* завершается удаление воды, благодаря чему полотно имеет влажность 5–7%; дальнейшая термообработка этого полотна обеспечивает протекание химической реакции между гидроксильными группами волокон и димерами алкилкетенов (частиц эмульсии АКД) с образованием бета-кетозэфиров; при этом смоляные кислоты, присутствующие в полиамидной смоле, подвергаются плавлению и спеканию, образуя на поверхности волокон гидрофобную пленку, – бумага (картон) приобретает гидрофобность за счет образовавшихся бета-кетозэфиров и гидрофобной пленки.

Содержание полиамидной смолы в бумажных массах (целлюлозных и макулатурных) зависит от вида бумаги и картона и требований, предъявляемых к их показателям качества по техническим нормативным правовым актам (ТНПА) (табл. 2.7). Установлено, что разработанная полиамидная смола предназначена одновременно для придания бумаге и картону прочности в сухом состоянии и гидрофобности [163, 167]. При этом вид волокнистого полуфабриката (целлюлоза, макулатура или их композиция) не влияет на эффективность его применения. Для достижения требуемых показателей прочности и гидрофобности рекомендуемый расход полиамидной смолы зависит от вида бумаги и картона и составляет 0,07–0,13% от а. с. в.

Таблица 2.7

**Технологические режимы применения полиамидной смолы
в зависимости от ассортимента бумажной и картонной продукции
и области ее использования**

Вид функционального вещества	Дозирование химических веществ в основной технологический поток, % от а. с. в.		Область использования продукции
	по существующей технологии	по разработанной технологии	
Бумага для гофрирования			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Применяется для изготовления гофрированного слоя при производстве гофрированного картона
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,38	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,10	0,12 ± 0,02	
Картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер)			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Предназначена для изготовления плоского слоя при производстве гофрированного картона для пищевой и фармацевтической промышленности
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,38	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,19	0,12 ± 0,02	
Бумага офсетная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Используется в полиграфии (печать газет, журналов и др.)
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Упрочняющая смола	0,10	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,14	0,12 ± 0,02	
Бумага офисная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Предназначена для офисной техники
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,38	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,14	0,12 ± 0,02	

Продолжение табл. 2.7

Вид функционального вещества	Дозирование химических веществ в основной технологический поток, % от а. с. в.		Область использования продукции
	по существующей технологии	по разработанной технологии	
Бумага рисовальная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Массово применяется для художественно-оформительских работ
Полиамидная смола	–	0,20 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,76	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,18	0,16 ± 0,02	
Бумага чертежная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Используется для технических и художественных целей
Полиамидная смола	–	0,20 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,76	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,18	0,16 ± 0,02	
Бумага обложечная тетрадная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Предназначена для изготовления обложек для школьных тетрадей
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,38	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,18	0,16 ± 0,02	
Бумага мешочная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Применяется для изготовления мешков бумажных разных типов и марок
Полиамидная смола	–	0,10 ± 0,03	
Упрочняющая смола	0,10	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 YP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,18	0,16 ± 0,02	

Вид функционального вещества	Дозирование химических веществ в основной технологический поток, % от а. с. в.		Область использования продукции
	по существующей технологии	по разработанной технологии	
Бумага-основа переплетная			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Предназначена для переплетных работ
Полиамидная смола	–	$0,10 \pm 0,03$	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,38	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 UP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,12	$0,10 \pm 0,02$	
Картон КПС			
<i>Упрочняющее вещество</i>			Служит для изготовления плоских слоев гофрированного картона
Полиамидная смола	–	$0,10 \pm 0,03$	
Катионный крахмал Hi-Cat	0,50	–	
<i>Проклеивающее вещество</i>			
Fennosize KD 225 UP (AKD KV 150HP, Dumar VP 738)	0,14	$0,12 \pm 0,02$	

При переходе с существующей технологии (в качестве упрочняющего вещества используется упрочняющая смола или катионный крахмал, а в качестве проклеивающего вещества – эмульсия АКД) на разработанную (упрочняющее вещество – полиамидная смола; проклеивающее вещество – эмульсия АКД) соотношение проклеивающее вещество : упрочняющее вещество снижается от 1 : (4,2–0,6) до 1 : (1,25–0,63) (табл. 2.8).

Преимуществом полиамидной смолы как упрочняющего вещества по сравнению с катионным крахмалом Hi-Cat, традиционно применяемым в технологии бумаги и картона в виде клейстера, является ее технологичность, что позволяет использовать полиамидную смолу без предварительной подготовки. Следовательно, применение полиамидной смолы на предприятиях по производству бумаги и картона не требует дополнительного оборудования и коммуникаций.

Таблица 2.8

**Соотношение проклеивающего и упрочняющего веществ
по существующей и разработанной технологиям в зависимости
от ассортимента бумажной и картонной продукции**

Вид бумаги (картона)	Соотношение проклеивающее вещество : упрочняющее вещество	
	по существующей технологии	по разработанной технологии
Бумага для гофрирования	1 : 3,8	1 : 0,83
Картон для плоских слоев гофрированного картона мар- ки КПСБ (топ-лайнер)	1 : 2,0	1 : 0,83
Бумага офсетная	1 : 0,7	1 : 0,83
Бумага офисная	1 : 2,7	1 : 0,83
Бумага рисовальная	1 : 4,2	1 : 1,25
Бумага чертежная	1 : 4,2	1 : 1,25
Бумага обложечная тетрадная	1 : 2,1	1 : 0,63
Бумага мешочная	1 : 0,6	1 : 0,63
Бумага-основа переплетная	1 : 3,2	1 : 1,00
Картон КПС	1 : 3,6	1 : 0,83

Таким образом, при практическом использовании полиамидной смолы рекомендуется:

– заменить в технологии высококачественных видов бумаги и картона традиционно применяемые импортные упрочняющие вещества (Hi-Cat, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A) на полиамидную смолу и одновременно сократить расход проклеивающего вещества на основе АКД на 10–15%;

– для повышения эффективности полиамидной смолы как бифункционального вещества вносить в бумажную массу сначала полиамидную смолу, а затем эмульсию на основе АКД (Fennosize KD 225 UP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738);

– вводить в основной технологический поток остальные химические вещества, используемые при производстве бумаги и картона, в соответствии с действующими на предприятии ТНПА.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Разработаны условия синтеза полиамидной смолы на основе фумаровой кислоты и полиэтиленполиамин (диэтилентриамин или триэтилететрамина) поликонденсацией в расплаве. Для

получения полимера линейного строения целесообразно применять диэтилентриамин. Температура процесса составила 190°C, продолжительность – 4 ч. Азотсодержащие группы, присутствующие в структуре полиамидной смолы, способны электростатически взаимодействовать с активными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, улучшая тем самым механическую прочность бумаги и картона, о чем свидетельствует повышение таких показателей качества, как разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина.

2. Модифицированные диэтилентриамином смоляные кислоты представляют собой модификатор полиамидной смолы с целью придания ей гидрофобизирующих свойств.

3. Разработаны условия синтеза полиамидных смол при замене фумаровой кислоты на адипиновую, янтарную, малоновую или малеиновую. При этом синтез включает две стадии: первая стадия – модифицирование смоляных кислот талловой канифоли диэтилентриамином при температуре 190°C в течение 4 ч с образованием амидов смоляных кислот канифоли; вторая стадия – поликонденсация амидов смоляных кислот, образовавшихся на первой стадии, адипиновой кислоты и диэтилентриамин при температуре не более 170°C до кислотного числа продукта не более 40 мг КОН/г. Соотношение канифоль : дикарбоновая кислота : диэтилентриамин составило при этом 1 : (4–12) : (4–12). Установлено, что полиамидные смолы на основе адипиновой кислоты являются наиболее перспективными функциональными веществами при производстве бумаги и картона.

4. Полиамидная смола, синтезированная при соотношении талловая канифоль : адипиновая кислота : диэтилентриамин, равном 1 : 8 : 8, является наиболее эффективной и способна оказывать бифункциональное действие при 0,1% от а. с. в.

5. Разработан технологический режим получения 12%-ного раствора полиамидной смолы с бифункциональными свойствами (упрочняющими и гидрофобизирующими) на основе смоляных кислот талловой канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамин.

6. Даны практические рекомендации получения полиамидной смолы в производственных условиях.

7. Установлено, что синтезированная полиамидная смола оказывает бифункциональное действие (упрочняющее и гидрофобизи-

рующее) на бумагу и картон, изготовленные из целлюлозных и макулатурных масс. Об этом свидетельствует увеличение прочности и гидрофобности на 8 и 11% соответственно.

8. Доказана универсальность полиамидной смолы, что подтверждают результаты ее применения в целлюлозных и макулатурных массах в зависимости от состава бинарных систем и последовательности введения ее компонентов в бумажные массы. Она способна полностью заменить широко применяемые упрочняющие вещества (Hi-Cat, Fennobond 3300E, Fennostrenght PA 13, Melapret PAE/A) и позволяет уменьшить расход гидрофобизирующих веществ (Fennosize KD 225 UP, AKD KV 150HP, Dumar VP 738) на 10–15% и более.

9. Эффективность полиамидной смолы как бифункционального вещества повышается при последовательном введении в бумажную массу полиамидной смолы и проклеивающего вещества на основе АКД. Установлено, что использование полиамидной смолы в бумажных массах предотвращает нежелательный процесс «расклейки» бумаги и картона, проклеенных эмульсиями на основе АКД.

10. Разработаны технологические режимы и практические рекомендации применения полиамидной смолы в зависимости от вида бумаги и картона. При переходе от существующей технологии к разработанной соотношение проклеивающее вещество : упрочняющее вещество уменьшается от 1 : 4,20 до 1 : 1,25. Эти рекомендации могут учитываться при выпуске широкого ассортимента бумажной и картонной продукции.

11. Сравнение прочности и гидрофобности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из лабораторных и производственных волокнистых суспензий, показало сопоставимые результаты, что свидетельствует о моделировании в лабораторных условиях реально протекающих производственных процессов. Эти данные позволяют использовать полиамидную смолу в производственных условиях.

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОСМОЛЯНОЙ ГИДРОДИСПЕРСИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

3

3.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОСМОЛЯНОЙ ГИДРОДИСПЕРСИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

3.1.1. Состав и свойства модификатора на основе канифоли и моноэтаноламина

Технологический режим обеспечения условий взаимодействия смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином. Первичные аминоспирты, содержащие аминные и гидроксильные группы, при взаимодействии с канифолью в разных условиях могут образовывать амиды, эфиры, амидоэфиры и их смеси, что представляет интерес для использования их в качестве модификаторов в производстве высокосмоляных клеев для проклейки бумаги в нейтральной среде.

При изучении условий взаимодействия смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином нами учитывалась возможность протекания реакции по двум направлениям: одна с образованием аминоэтилового эфира, другая – оксиэтиламида смоляных кислот. Данные реакции являются обратимыми, поэтому основными факторами, оказывающими влияние на смещение равновесия в

сторону конечных продуктов, могут быть температура процесса, избыток одного из реагентов и природа катализатора.

Влияние температуры на изменение кислотного числа при взаимодействии канифоли с моноэтаноламином. Из литературы известно, что взаимодействие смоляных кислот канифоли с моноатомными спиртами в основном осуществляют при температурах их кипения [23]. Температура кипения моноэтаноламина составляет 170–171°C, а в присутствии канифоли парциальное давление его паров значительно уменьшается, что позволяет вести реакцию при более высоких температурах, чем температура кипения чистого моноэтаноламина. Поэтому исследования проводили при температурах 170, 190 и 210°C [169]. Нами было установлено, что при температурах выше 210°C происходило интенсивное испарение моноэтаноламина из реакционной массы, что не позволяло осуществлять контроль за ходом реакции. Опыты проводили при мольном соотношении канифоли и моноэтаноламина, равном 1 : 1, что исключало влияние избытка одного из реагентов на смещение равновесия. Продолжительность реакций во всех опытах составляла 9 ч.

Контроль за ходом реакции осуществляли путем отбора проб реакционной массы через каждый час реакции, отгоняли непрореагировавший моноэтаноламин при температуре 130°C и остаточном давлении 10–12 мм рт. ст. и определяли их кислотные числа.

Результаты по изучению влияния температуры на изменение кислотного числа при взаимодействии смоляных кислот талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Влияние температуры на изменение кислотного числа при взаимодействии талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином

Номер образца	Вид канифоли	Температура реакции, °С	Мольное соотношение канифоли и моноэтаноламина	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
1	Талловая	170 ± 2	1 : 1	92,3	37,2–40,4
2	Талловая	190 ± 2	1 : 1	44,5	42,1–44,8
3	Талловая	210 ± 2	1 : 1	23,1	47,7–51,4
4	Живичная	170 ± 2	1 : 1	63,9	45,6–49,0
5	Живичная	190 ± 2	1 : 1	22,5	53,7–56,2
6	Живичная	210 ± 2	1 : 1	10,1	58,0–61,4

На рис. 3.1 показаны графические зависимости изменения кислотного числа от времени реакции при разных температурах взаимодействия талловой и живичной канифоли с моноэтаноламинном. При 170°C (кривые 1 и 4 на рис. 3.1) происходит незначительное изменение кислотного числа, что является следствием невысокой скорости взаимодействия различных видов канифоли с моноэтаноламинном. Возможно, при данной температуре в реакционной смеси накапливались амиды смоляных кислот, поскольку для образования эфиров требуется более высокая температура [23]. Наиболее заметное изменение кислотного числа для талловой канифоли происходило при температуре 210°C, для живичной – при 190°C.

Можно отметить, что с увеличением температуры реакции от 170 до 210°C повышалась температура размягчения полученных продуктов от 37,2–40,4 до 47,7–51,4°C для талловой канифоли и с 45,6–49,0 до 58,0–61,4°C для живичной канифоли. Это объясняется накоплением в конечных продуктах оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот, имеющих более высокую температуру размягчения, чем исходные виды канифоли [169].

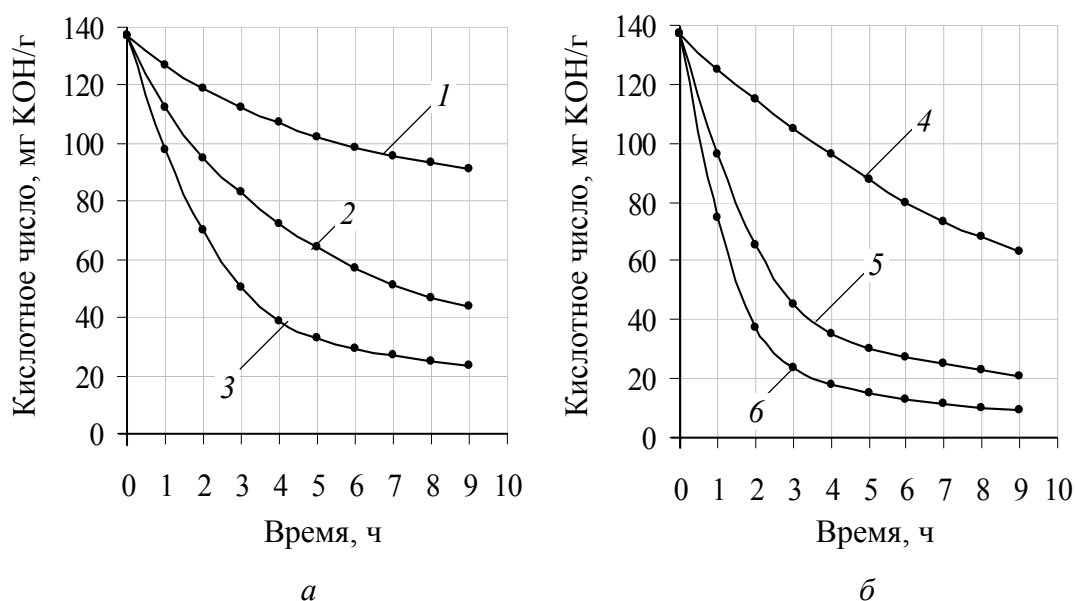


Рис. 3.1. Влияние температуры на изменение кислотного числа при взаимодействии моноэтаноламина с канифолью:

а – талловой: 1 – при 170°C; 2 – при 190°C; 3 – при 210°C;
 б – живичной: 4 – при 170°C; 5 – при 190°C; 6 – при 210°C

Таким образом, увеличение температуры от 170 до 210°C при продолжительности реакции 9 ч позволяет снизить кислотное число конечного продукта для талловой канифоли в 4 раза, для живичной более чем в 6 раз.

Влияние соотношения исходных веществ на изменение кислотного числа при взаимодействии канифоли с моноэтаноламином. Из литературы известно [120], что при проведении реакций ацилирования эффективным способом смещения равновесия в сторону конечных продуктов является увеличение количества одного из реагирующих компонентов. В нашем случае целесообразным представляется увеличение количества моноэтаноламина, поскольку его избыток легче отделить от продуктов реакции при помощи отгонки при пониженном давлении.

Влияние мольного соотношения канифоли и моноэтаноламина на продолжительность их взаимодействия исследовали при температуре 190°C. Выбор данной температуры обусловлен следующими причинами. При температуре 170°C реакция проходит медленно, и в продукте реакции много исходной канифоли (см. рис. 3.1 на с. 161). При температуре 210°C процесс протекает бурно, что вызывает определенные трудности в осуществлении контроля за ходом его прохождения. Мольные соотношения канифоли и моноэтаноламина составляли 1 : 1,00; 1 : 1,25; 1 : 1,50. Широкий интервал избытка моноэтаноламина по отношению к канифоли позволял более объективно оценить его влияние на изменение кислотного числа при их взаимодействии.

Условия реакций взаимодействия талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином и свойства продуктов, полученных при различных мольных соотношениях реагентов, представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Условия проведения реакции и свойства продуктов взаимодействия талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином

Номер образца	Вид канифоли	Температура реакции, °С	Мольное соотношение канифоли и моноэтаноламина	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
7	Талловая	190 ± 2	1 : 1,00	85,2	39,1–42,4
8	Талловая	190 ± 2	1 : 1,25	41,4	42,5–45,2
9	Талловая	190 ± 2	1 : 1,50	18,1	54,0–57,7

Номер образца	Вид канифоли	Температура реакции, °С	Мольное соотношение канифоли и моноэтаноламина	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
10	Живичная	190 ± 2	1 : 1,00	60,0	46,4–49,0
11	Живичная	190 ± 2	1 : 1,25	21,9	56,1–58,7
12	Живичная	190 ± 2	1 : 1,50	18,3	56,5–59,9

При использовании талловой канифоли увеличение количества моноэтаноламина по сравнению с расчетным в 1,5 раза приводит к снижению кислотного числа от 85,2 до 18,1 мг КОН/г (рис. 3.2). При применении живичной канифоли в тех же условиях кислотное число продукта уменьшается от 60,0 до 18,1 мг КОН/г. Однако при соотношениях живичной канифоли и моноэтаноламина, равных 1 : 1,25 и 1 : 1,50, разница кислотных чисел полученных продуктов незначительна и составляет всего 3,6 мг КОН/г.

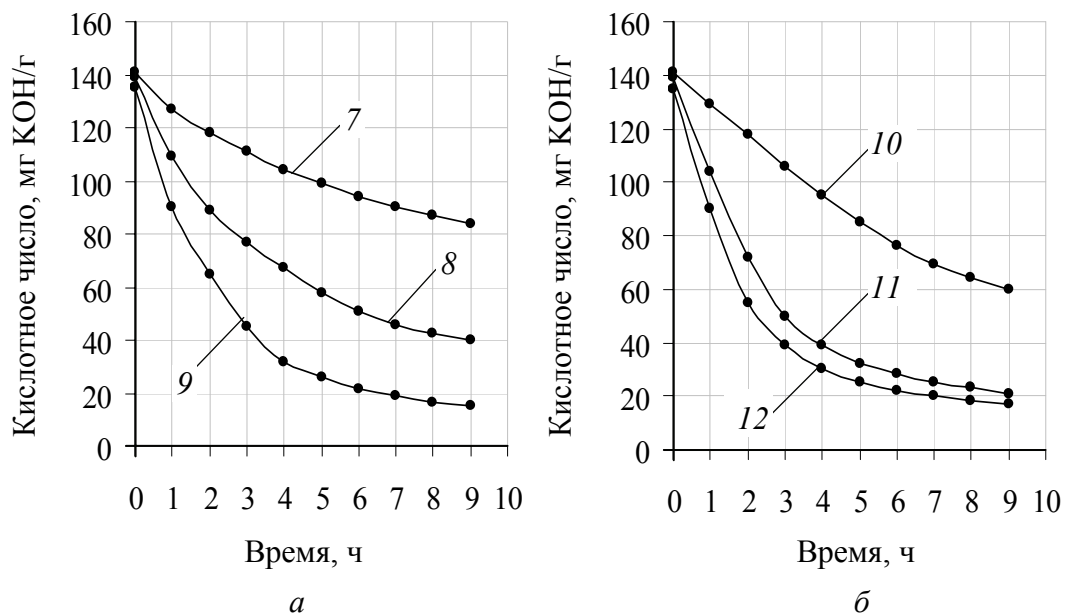


Рис. 3.2. Влияние избытка моноэтаноламина на изменение кислотного числа

при взаимодействии его с канифолью:

а – талловой: 7 – при эквимолярном соотношении;

8 – при избытке 1,25; 9 – при избытке 1,50;

б – живичной: 10 – при эквимолярном соотношении;

11 – при избытке 1,25; 12 – при избытке 1,50

Сравнительный анализ (см. рис. 3.2 на с. 163) показал, что при взаимодействии живичной канифоли с моноэтаноламином снижение кислотного числа происходило более интенсивно, чем при использовании талловой канифоли. По-видимому, это объясняется наличием в талловой канифоли большого количества нейтральных веществ, что приводило к снижению скорости взаимодействия смоляных кислот с моноэтаноламином.

Влияние катализаторов на изменение кислотного числа при взаимодействии канифоли с моноэтаноламином. Моноэтаноламин как бифункциональное соединение содержит в своем составе амино- и оксигруппы. При взаимодействии их с карбоксильными группами смоляных кислот могут образовываться оксиэтиламиды, амино- и амидоэтиловые эфиры, а также их смеси. Как было отмечено ранее, этерификация является обратимой реакцией и для ее ускорения необходимо присутствие кислого катализатора, поскольку основной катализатор способствует превращению карбоновой кислоты в соль, которая ацилирующей способностью не обладает.

Из литературы также известно, что взаимодействие карбоксильной группы карбоновой кислоты с первичным амином приводит к образованию соли, которая затем образует амид при ее дегидратации под действием высокой температуры [120]. При получении амидов используют катализаторы, в частности третичные амины, способствующие ускорению реакции дегидрирования аммонийных солей. Однако их недостатками являются высокая стоимость, труднодоступность и условие их применения в безводной среде. Поэтому, как правило, в промышленных условиях подобные виды катализаторов не вводят.

По-видимому, использование катализаторов не позволит при взаимодействии смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином получать преимущественно амиды. По этой причине интерес представляла попытка введения катализатора, применяемого при этерификации канифоли в нашей системе. В частности, проведена работа по исследованию воздействия катализатора хлористого цинка $ZnCl_2$ [172], который успешно был использован при этерификации канифоли пентаэритритом, на изменение кислотного числа при взаимодействии канифоли с моноэтаноламином.

Исследование по влиянию катализатора на изменение кислотного числа получаемых продуктов выполняли с применением

талловой канифоли как наиболее дешевого и широко используемого сырья. Мольное соотношение талловой канифоли и моноэтаноламина составляло 1 : 1, что исключало влияние избытка одного из компонентов на продолжительность процесса. Исследования проводили при температуре 190°C. Количество катализатора составляло 0,5; 1 и 2% от массы канифоли.

Рассчитанное количество катализатора добавляли в реакционную массу до начала проведения экспериментов. Для сравнения в тех же условиях проведен эксперимент без катализатора. Графические зависимости кислотного числа от продолжительности реакции в присутствии разных количеств катализатора показаны на рис. 3.3.

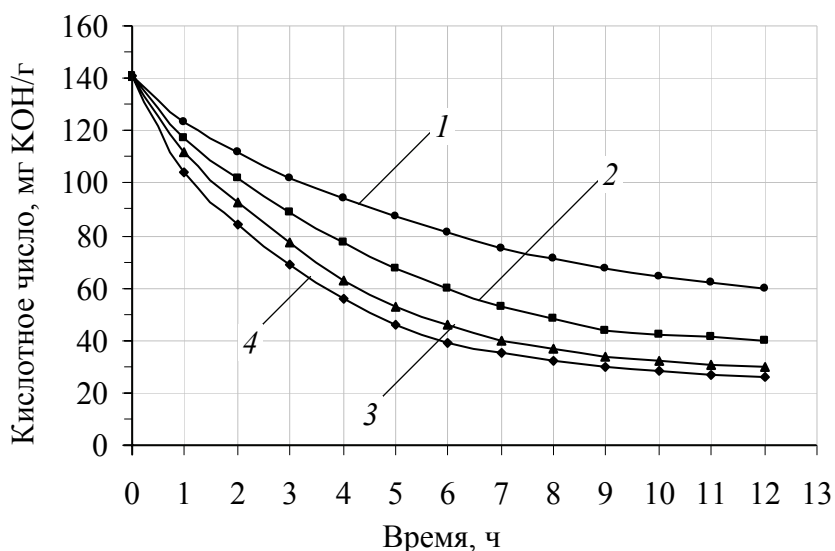


Рис. 3.3. Зависимость изменения кислотного числа от продолжительности реакции при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином:
 1 – без катализатора; 2 – 0,5% ZnCl₂;
 3 – 1% ZnCl₂; 4 – 2% ZnCl₂

Условия взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином как в присутствии катализатора, так и без него, а также свойства полученных продуктов представлены в табл. 3.3.

Увеличение количества катализатора ZnCl₂ от 0,5 до 2,0% от массы канифоли способствовало снижению кислотного числа полученных продуктов от 40,2 до 28,2 мг КОН/г (табл. 3.3). При этом температура размягчения образцов снижалась от 31–36 до 26–30°C, что подтверждается литературными данными [170], где приводится констатация данного факта.

**Условия проведения реакции и свойства продуктов взаимодействия
талловой канифоли с моноэтаноламином
в присутствии катализатора**

Номер образца	Количество катализатора, %	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
1	Без катализатора	61,4	48,1–51,7
2	0,5	40,2	31,7–36,5
3	1,0	31,9	30,1–34,1
4	2,0	28,2	26,2–30,2

При этом необходимо отметить, что продукты реакции, полученные с использованием катализатора, представляли собой вязкие гигроскопические смолы с низкой температурой размягчения, что затрудняло их применение в качестве модифицирующей добавки в составе клеевой канифольной композиции, в то время как продукты, синтезированные в отсутствие катализатора, данным недостатком не обладали.

Выделение и исследование индивидуальных веществ, полученных при взаимодействии абиетиновой кислоты с моноэтаноламином. Вследствие того, что канифоль – это сложная смесь смоляных кислот, изучение химического состава продуктов их взаимодействия с моноэтаноламином представляло сложную задачу. Поэтому в качестве объекта исследований была выбрана абиетиновая кислота, содержание которой в исходной канифоли составляет более 40% [171, 172]. Кроме того, в процессе внутренних химических превращений содержание абиетиновой кислоты может достигать более 80% за счет изомеризации левопимаровой кислоты в абиетиновую.

В случае взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином возможно образование следующих веществ: оксиэтиламида, аминоэтилового эфира, а также амидоэтилового эфира [173, 174].

Для выделения индивидуальных веществ нами была получена исходная смесь продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином при следующих условиях: температура синтеза 170°С, мольное соотношение абиетиновой кислоты и моноэтаноламина 1 : 1,25. Весовое количество абиетиновой кислоты составляло 10 г, моноэтаноламина – 2,5 г. Процесс вели в среде

углекислого газа в течение 40 ч до постоянного кислотного числа реакционной смеси, равного 15,2 мг КОН/г. После отделения непрореагировавших исходных веществ методом осаждения получен продукт, представляющий собой смесь индивидуальных компонентов, с кислотным числом 1,5 мг КОН/г. Выход продукта составил 10,3 г, или 85,8% от массы исходных веществ.

Для подтверждения наличия амидных и сложноэфирных групп в полученном продукте применяли ИК-, УФ- и ЯМР ^1H -спектроскопические методы анализа. Из рис. 3.4 видно, что ИК-спектры продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином отличались от спектров абиетиновой кислоты наличием интенсивных полос поглощения при 1720 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе, и 1635 см^{-1} , свидетельствующих о присутствии амидной группировки [175]. Кроме того, отсутствовала полоса поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{OH}$ при 1693 и 1282 см^{-1} , что говорило об отсутствии абиетиновой кислоты в исследуемом продукте.

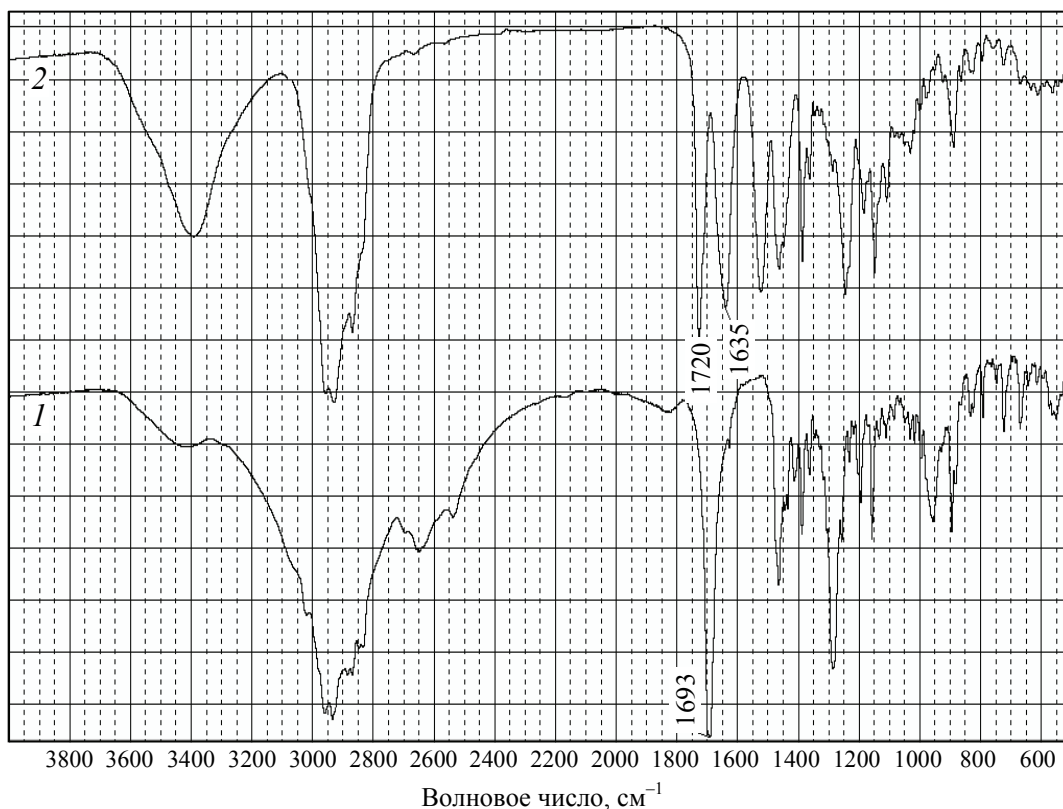


Рис. 3.4. ИК-спектры абиетиновой кислоты (1) и продукта ее взаимодействия с моноэтаноламином (2)

Для подтверждения содержания двойных связей и их расположения в структуре полученного продукта использовали УФ-спектроскопический анализ.

Анализ УФ-спектров продукта взаимодействия абиединовой кислоты с моноэтаноламином показал наличие максимума поглощения при длине волны 241 нм, что соответствует значению для чистой абиединовой кислоты и подтверждает сохранение положения сопряженных двойных связей и отсутствие продуктов окисления фенантреновой структуры кольца.

Полученную смесь индивидуальных компонентов также исследовали с использованием ЯМР ^1H -спектроскопии. Спектр ЯМР ^1H содержал сигналы, присущие самой кислоте, однако отсутствовал сигнал в области 12 м. д., что свидетельствовало о взаимодействии моноэтаноламина по карбоксильной группе.

В спектрах наибольший интерес представляли мультиплетные сигналы в области 4,0–4,2 м. д., принадлежащие протонам группы $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ в аминоэтиловом эфире абиединовой кислоты, группа сигналов в области 3,1–3,6 м. д., принадлежащих протонам группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ оксиэтиламида и протонам, входящим в состав группы $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ аминоэтилового эфира абиединовой кислоты.

Таким образом, с помощью спектроскопических методов показано, что в продукте взаимодействия абиединовой кислоты с моноэтаноламином присутствуют амидные и сложноэфирные группы, а также сохранено расположение двойных связей.

Далее нами были проведены опыты по выделению и исследованию свойств индивидуальных веществ, полученных при взаимодействии абиединовой кислоты с моноэтаноламином, методом тонкослойной и колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии [176].

Для подбора системы растворителей проделана предварительная работа по разделению смеси в тонком слое силикагеля на пластинках «Силуфол» [177]. В качестве растворителей применяли индивидуальные вещества и бинарные смеси таких органических растворителей, как хлороформ, этанол, изопропанол, изоамиловый спирт, ацетон, гексан и петролейный эфир, в разных соотношениях. Проявку пятен на хроматографических пластинах осуществляли в парах йода. Фотография хроматографических пластин представлена на рис. 3.5.

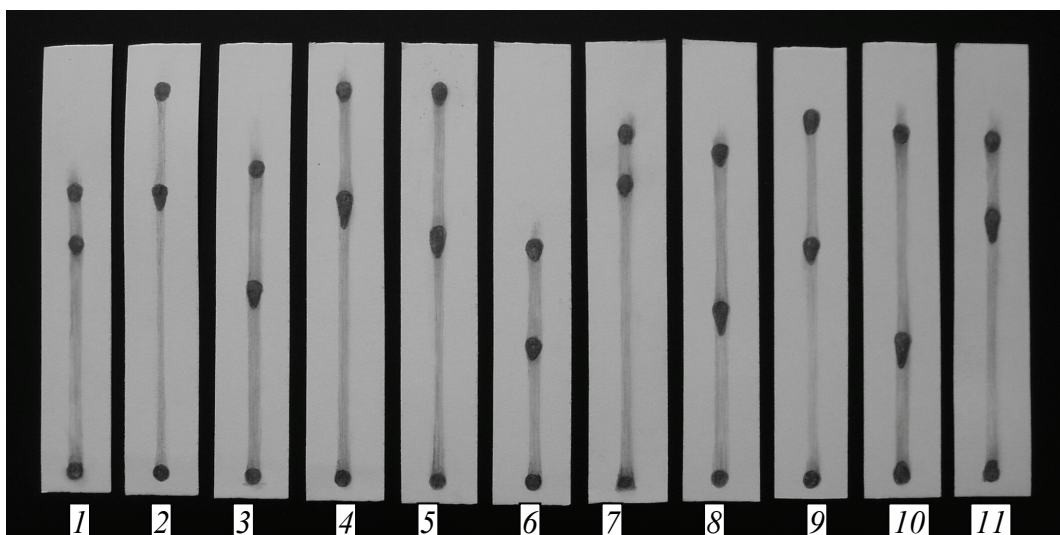


Рис. 3.5. Разделение продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином на хроматографических пластинах «Силуфол» с использованием следующих растворителей:

- 1 – хлороформ – изоамиловый спирт в соотношении 10 : 1; 2 – хлороформ;
 3 – хлороформ – изопропиловый спирт в соотношении 5 : 1;
 4 – хлороформ – изопропиловый спирт в соотношении 10 : 1;
 5 – ацетон – петролейный эфир в соотношении 5 : 1;
 6 – гексан – изопропиловый спирт в соотношении 5 : 1;
 7 – гексан – изопропиловый спирт в соотношении 1 : 1;
 8 – ацетон – гексан в соотношении 1 : 1;
 9 – ацетон – гексан в соотношении 3 : 2;
 10 – ацетон – гексан в соотношении 4 : 1;
 11 – гексан – этанол в соотношении 1 : 1

В соответствии с рис. 3.5 результаты тонкослойного хроматографического разделения продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином при использовании различных систем растворителей приведены в табл. 3.4. Наилучшее разделение веществ достигнуто на пластинах с применением смеси растворителей ацетон – гексан в соотношении, равном 4 : 1. Разность величин относительной подвижности компонентов исследуемой смеси R_f при использовании данной системы растворителей являлась максимальной по сравнению с другими растворителями, поэтому она была выбрана в качестве элюента для препаративного разделения исследуемой смеси с помощью колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии.

Результаты разделения продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином в зависимости от системы растворителя

Система растворителей	Величины R_f компонентов смеси	
	А	Б
Хлороформ – изоамиловый спирт в соотношении 10 : 1	0,55	0,68
Хлороформ	0,67	0,92
Хлороформ – изопропиловый спирт в соотношении 5 : 1	0,45	0,73
Хлороформ – изопропиловый спирт в соотношении 10 : 1	0,66	0,91
Ацетон – петролейный эфир в соотношении 5 : 1	0,58	0,90
Гексан – изопропиловый спирт в соотношении 5 : 1	0,32	0,55
Гексан – изопропиловый спирт в соотношении 1 : 1	0,39	0,76
Ацетон – гексан в соотношении 1 : 1	0,69	0,82
Ацетон – гексан в соотношении 3 : 2	0,55	0,85
Ацетон – гексан в соотношении 4 : 1	0,37	0,86
Гексан – этанол в соотношении 1 : 1	0,61	0,80

Препаративное разделение продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином проводили на хроматографической колонке, заполненной силикагелем марки КСК (40–100 меш), мокрым способом. Массовое соотношение силикагеля и разделяемого вещества составляло 100 : 1. Колонку с адсорбентом промывали системой растворителей, после чего вносили разделяемое вещество массой 0,5206 г.

Из колонки отбирали равные порции элюата, после чего растворитель отгоняли при температуре 30°C и остаточном давлении 8 мм рт. ст. и определяли массу сухого остатка. По результатам эксперимента строили хроматограмму разделения продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином (рис. 3.6).

Из рис. 3.6 видно, что продукт взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином представлял собой смесь, состоящую из трех компонентов. Отобранные пробы с близким хроматографическим составом были объединены в отдельные фракции, характеристики которых приведены в табл. 3.5. Общая масса вещества в отобранных фракциях равнялась 0,5040 г, что составляло 96,81%.

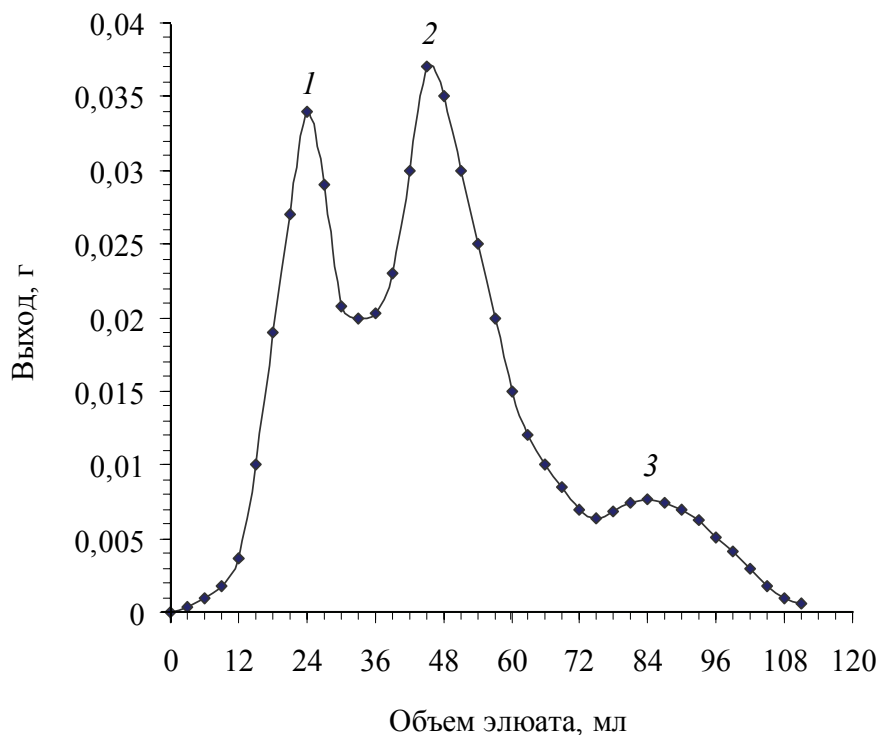


Рис. 3.6. Хроматограмма разделения продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином на фракции:
 1 – фракция 1; 2 – фракция 2;
 3 – фракция 3

Таблица 3.5

Результаты хроматографического разделения продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином

Номер фракции	Содержание вещества в выделенных фракциях		Содержание индивидуальных компонентов в выделенных фракциях		$[\alpha]_D^{20}$ (C = 1% в этаноле)	Температура размягчения, °C
	г	%	г	%		
1	0,1665	33,05	0,0913	18,11	-93,5	55,1–57,2
2	0,2792	55,39	0,1325	26,28	-92,8	57,8–60,0
3	0,0583	11,56	0,0334	6,62	–	47,3–50,4

Наличие функциональных групп в выделенных веществах определяли с использованием ИК-спектроскопического анализа. Инфракрасные спектры выделенных компонентов измеряли спектрометром FT-IR NEXUS с Фурье-преобразованием в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.7).

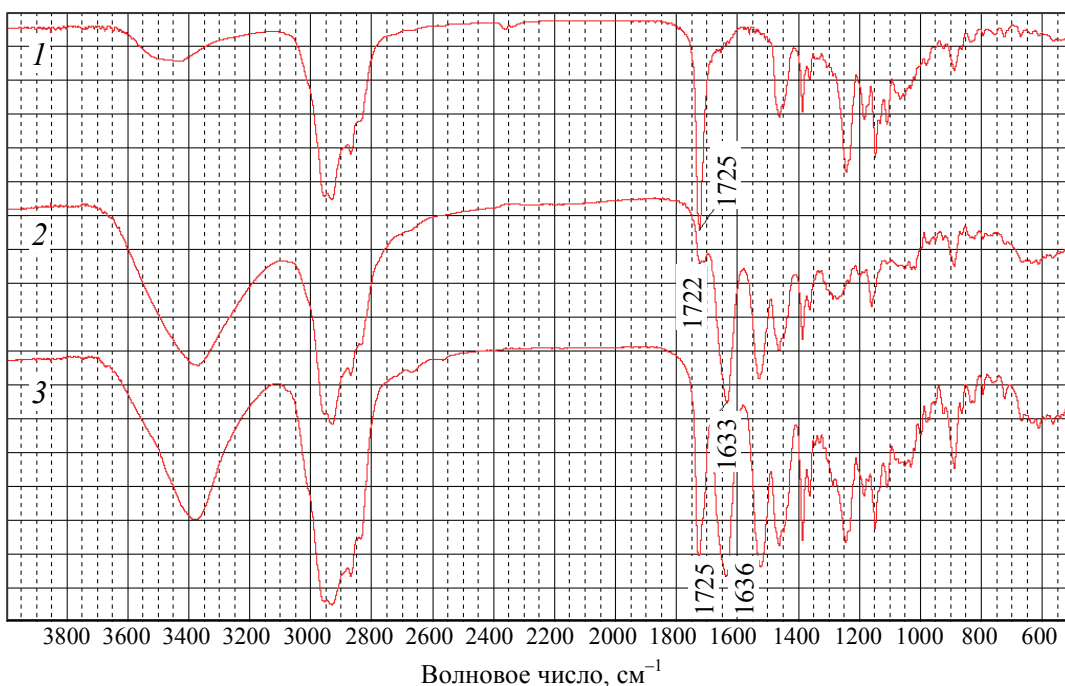


Рис. 3.7. ИК-спектры аминоэтилового эфира абиетиновой кислоты (1), оксиэтиламида абиетиновой кислоты (2), амидоэтилового эфира абиетиновой кислоты (3)

Анализ ИК-спектров компонента 1 показал наличие интенсивной полосы поглощения при 1725 см^{-1} , что соответствовало валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе. Данное обстоятельство свидетельствовало о том, что фракция 1 является аминоэтиловым эфиром абиетиновой кислоты. Компонент 2 обладал полосой поглощения при 1633 см^{-1} , соответствующей $\text{C}=\text{O}$ в амидной группе, и полосой поглощения незначительной интенсивности при 1722 см^{-1} , свидетельствующей, что данное вещество является оксиэтиламидом с незначительной примесью аминоэтилового эфира абиетиновой кислоты. Компонент 3 содержал равнозначные по интенсивности полосы поглощения при 1725 и 1636 см^{-1} , что говорило о присутствии в нем как сложноэфирной группы, так и амидной. Во всех случаях отсутствовали полосы поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{OH}$ при 1698 и 1282 см^{-1} , характерные для карбоксильной группы, что свидетельствовало об отсутствии абиетиновой кислоты в исследуемых индивидуальных компонентах.

Динамика накопления индивидуальных компонентов при взаимодействии смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином. Одной из важнейших задач при разработке техноло-

гии получения модификатора является изучение динамики накопления оксиэтиламида и аминоэтилового эфира смоляных кислот в процессе взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином [178]. В качестве наиболее удобного метода для количественной оценки соотношения оксиэтиламида и аминоэтилового эфира в реакционной массе использовали ЯМР ^1H -спектроскопию [179], поскольку хорошо известно, что интегральная интенсивность в спектре ЯМР ^1H пропорциональна концентрации компонента в исследуемом образце.

Спектры исследуемых соединений записывали на спектрометре ядерного магнитного резонанса высокого разрешения BS 567A (100 МГц) ^1H и (20 МГц) ^{13}C . Спектры ЯМР ^1H записывали в 5-миллиметровых ампулах, в качестве растворителя использовали хлороформ, а в качестве внутреннего стандарта – тетраметилсилан (ТМС). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали в 10-миллиметровых ампулах с развязкой от протонов. В качестве растворителя применяли хлороформ (CDCl_3) и внутренний стандарт ТМС. Расчет спектров ЯМР осуществляли с использованием программы симуляции спектров LACON и SNMR [180].

В связи с тем, что в литературе не встречаются сведения об изменении концентраций оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином, интерес представляло рассмотрение данного вопроса в широком интервале температур. Поэтому исследование проводили при температурах 170 и 190°C. Мольное соотношение талловой канифоли и моноэтаноламина во всех случаях составляло 1 : 1. Условия проведения опытов и свойства полученных образцов представлены в табл. 3.6.

Для исследования динамики накопления индивидуальных компонентов записывали спектры ЯМР ^1H образцов, отобранных из реакционной массы в ходе протекания процесса с интервалом 1 ч. Для снижения погрешности анализа спектров ЯМР ^1H из отобранных образцов отгоняли моноэтаноламин. Это позволяло удалить из спектров ряд «мешающих» сигналов.

В спектрах ЯМР ^1H полученных образцов четко различимы сигналы исходной канифоли, аминоэтилового эфира и оксиэтиламида. Следует отметить, что интенсивность сигналов аминоэтилового эфира и оксиэтиламида изменялась по мере протекания реакции. Причем если интенсивность линий эфира (4,09 м. д.) увеличивалась, то интенсивность линий амида ($\delta = 3\text{--}4$ м. д.) изменялась сложным образом.

Таблица 3.6

Условия проведения опытов и свойства полученных образцов

Номер образца	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание свободных смоляных кислот, мас. %
1	170 ± 2	1	124,9	88,2
2		2	113,4	80,1
3		3	105,2	74,3
4		4	97,8	69,1
5		5	92,0	65,0
6		6	88,7	62,7
7		7	83,9	59,3
8		8	77,1	54,5
9	190 ± 2	1	92,4	65,1
10		2	81,4	57,5
11		3	45,8	32,4
12		4	30,8	21,8
13		5	19,1	13,5
14		6	15,8	11,2
15		7	15,3	10,8
16		8	15,1	10,7

Расчет содержания индивидуальных веществ в отобранных образцах рассмотрим на примере образца, полученного при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч. Спектр ЯМР ^1H образца представлен на рис. 3.8.

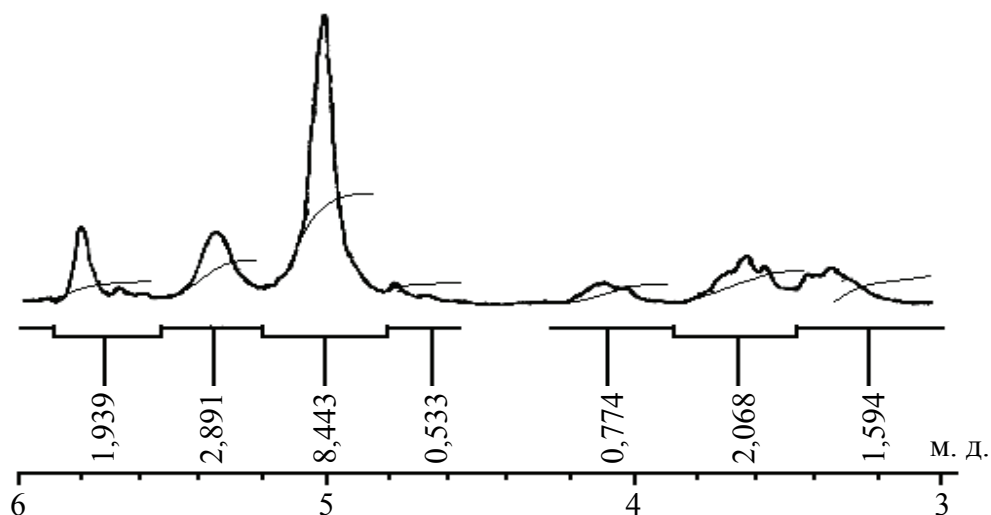


Рис. 3.8. Спектр ЯМР ^1H образца, полученного при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч

В спектре ЯМР ^1H присутствовал пик при 5,8 м. д., который соответствует атому водорода, находящемуся у 7-го атома углерода (рис. 3.9). Данный атом водорода характерен как для кислот талловой канифоли, так и для продуктов ее взаимодействия с моноэтаноламином. В спектре ЯМР ^1H также присутствует мультиплетный сигнал при 4,1–4,3 м. д., характерный для водорода у 21-го атома углерода аминоэтилового эфира. Поскольку у 21-го атома углерода находится пара атомов водорода, то при делении интегральной интенсивности на два получим ее значение, приходящееся на один атом водорода: $0,774 / 2 = 0,387$. Для определения массового содержания аминоэтилового эфира в нашем образце необходимо полученное значение разделить на значение интегральной интенсивности атома водорода, находящегося у 7-го атома углерода: $0,387 / 1,939 = 0,199$. Таким образом, содержание аминоэтилового эфира в полученном образце равно 19,9 мас. %.

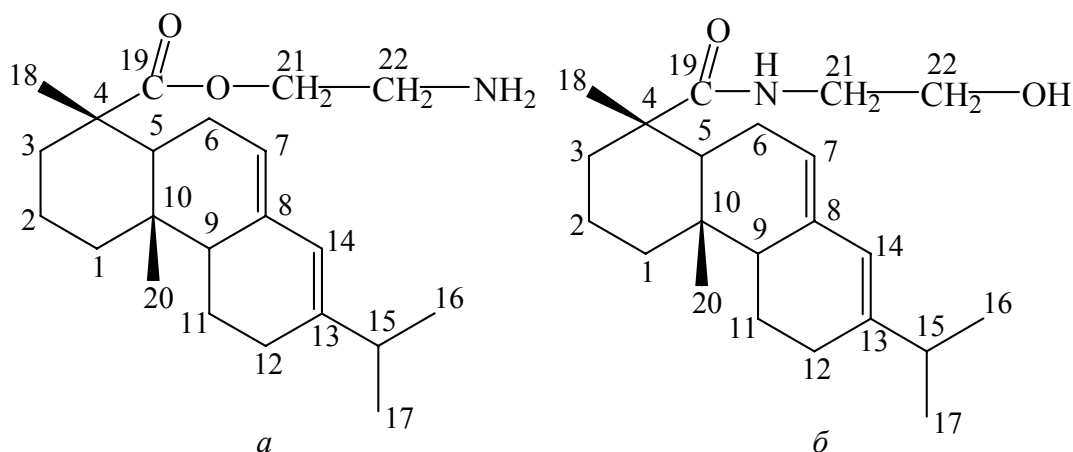


Рис. 3.9. Структурные формулы аминоэтилового эфира (а) и оксиэтиламида (б) абиетиновой кислоты

Для определения количества оксиэтиламида в образце предварительно проводили расчет содержания свободных смоляных кислот. Для этого находили кислотное число исследуемого образца, которое в данном случае составляло 92,4 мг КОН/г. Кислотное число исходной смеси в начальный момент времени равно 141,1 мг КОН/г. Отношение кислотного числа образца к кислотному числу исходной смеси показывало содержание свободных кислот, которое в нашем случае составляло $92,4 / 141,1 = 0,655$, или 65,5 мас. %. Содержание оксиэтиламида находили следующим образом: $100 - 65,5 - 19,9 = 14,6$ мас. %.

Таким образом, содержание индивидуальных веществ в образце, полученном при температуре 190°C и продолжительности реакции 1 ч, составляло (мас. %): непрореагировавших кислот – 65,5, оксиэтиламида – 14,6, аминоэтилового эфира – 19,9. Аналогичные расчеты проведены и для других образцов. Выполненные расчеты по определению содержания индивидуальных веществ в продуктах взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином, полученных при разных температурах проведения реакции, позволили установить динамику накопления отдельных компонентов, представленную на рис. 3.10.

При температуре 170°C на протяжении 5 ч содержание в реакционной массе оксиэтиламида преобладало над аминоэтиловым эфиром (рис. 3.10, *a*). Это объяснялось невысокой температурой протекания реакции, при которой скорость образования аминоэтилового эфира ниже скорости образования оксиэтиламида смоляных кислот. Содержание оксиэтиламида и аминоэтилового эфира возрастало с 11 до 22 мас. % и с 6 до 20 мас. % соответственно. Однако при продолжительности процесса 6 ч наблюдали обратную закономерность. Преобладающим в реакционной смеси являлся аминоэтиловый эфир, содержание которого увеличивалось незначительно. При этом количество оксиэтиламида практически не изменялось.

При повышении температуры реакции до 190°C (рис. 3.10, *б*) накопление индивидуальных веществ протекало с большей скоростью, о чем можно судить по характеру полученных кривых. В отличие от предыдущего случая (рис. 3.10, *a*), содержание аминоэтилового эфира уже после первого часа протекания реакции значительно преобладало над оксиэтиламидом. При этом увеличение продолжительности реакции от 1 до 5 ч способствовало возрастанию количества аминоэтилового эфира с 21 до 55 мас. %, а оксиэтиламида с 13 до 35 мас. %. Такую закономерность наблюдали до тех пор, пока в реакционной смеси присутствовали свободные смоляные кислоты. При незначительном содержании смоляных кислот в исходной массе количество аминоэтилового эфира продолжало возрастать при снижении содержания оксиэтиламида. Вероятно, данный факт обусловлен при таких условиях реакции (рН и температура) перегруппировкой оксиэтиламида в аминоэтиловый эфир, которая ранее была исследована Л. Б. Радиной [181].

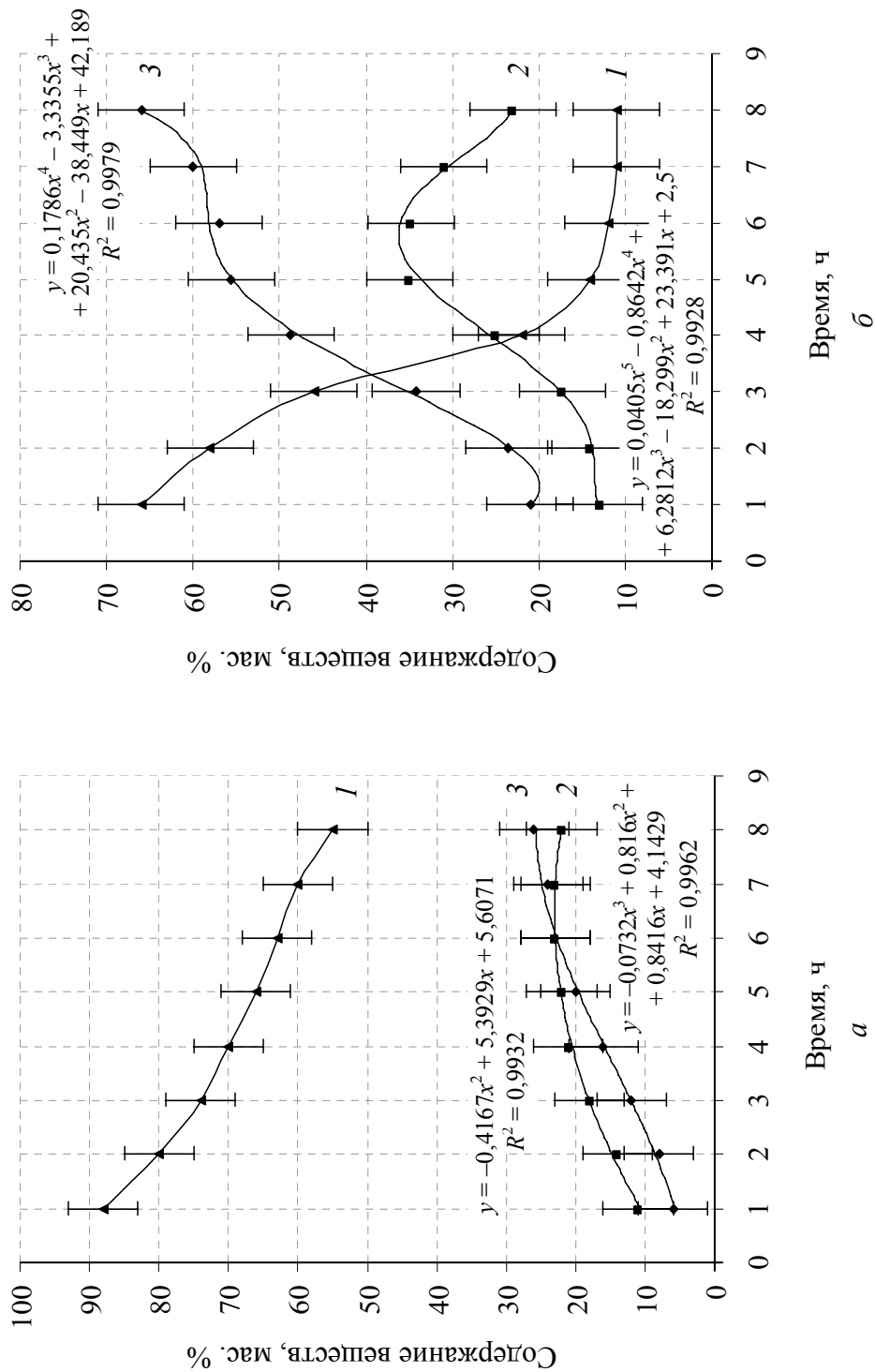


Рис. 3.10. Динамика изменения содержания смоляных кислот (1), оксипиридина (2) и аминоэтилового эфира (3) в реакционной массе при взаимодействии талловой канифоли с моноэтаноламином при температурах: а – 170°C; б – 190°C

Необходимо отметить наличие в спектрах сигнала, изменяющего свое положение по мере протекания реакции от 5,0 до 3,2 м. д. По-видимому, это сигнал гидроксильных групп, которым свойственно изменять химический сдвиг при изменении рН среды. Данный факт являлся дополнительным подтверждением взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином с уменьшением кислотности среды.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальное количество оксиэтиламида по отношению к аминоэтиловому эфиру образуется в реакционной массе при температуре 170°C. При более высокой температуре в реакционной массе преобладающим является аминоэтиловый эфир. Кроме того, при незначительном содержании смоляных кислот в реакционной смеси протекает перегруппировка оксиэтиламида в аминоэтиловый эфир.

Термическая стабильность продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином. Необходимость проведения настоящих исследований связана с тем, что в литературе отсутствуют данные о термической стабильности продукта взаимодействия канифоли с моноэтаноламином, что в конечном счете может сказываться на свойствах конечных продуктов, содержащих данное вещество, в частности клеевых канифольных композиций. Поэтому интерес представляло исследование динамики термоокислительной деструкции продукта взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином с помощью метода дифференциально-термического анализа (ДТА).

Поскольку канифоль – это сложная смесь смоляных кислот, неомыляемых веществ, жирных кислот, то исследованию подвергли продукт, полученный на основе абиетиновой кислоты как основной кислоты талловой канифоли и моноэтаноламина [182]. Взаимодействие абиетиновой кислоты с моноэтаноламином осуществляли при температуре 190°C и мольном соотношении реагентов 1 : 1,25 до постоянного кислотного числа реакционной смеси, равного 14,2 мг КОН/г. Отделение непрореагировавших реагентов от полученного продукта проводили методом осаждения, в результате чего была выделена смесь оксиэтиламида и аминоэтилового эфира с кислотным числом 1,5 мг КОН/г и температурой размягчения 56,2–58,1°C.

Результат теплофизических исследований продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином свидетельствовал о высокой тепловой активности присутствующих функциональных групп (рис. 3.11). В интервале температур 20–250°C на кривой ДТА не наблюдали особых тепловых эффектов, что также подтверждается низким показателем потери массы на кривой ТГ, составляющей 4–5%. Это объяснялось как стабильностью фенантреновой структуры, так и прочностью амидной и сложноэфирной связей, присутствующих в исследуемом образце.

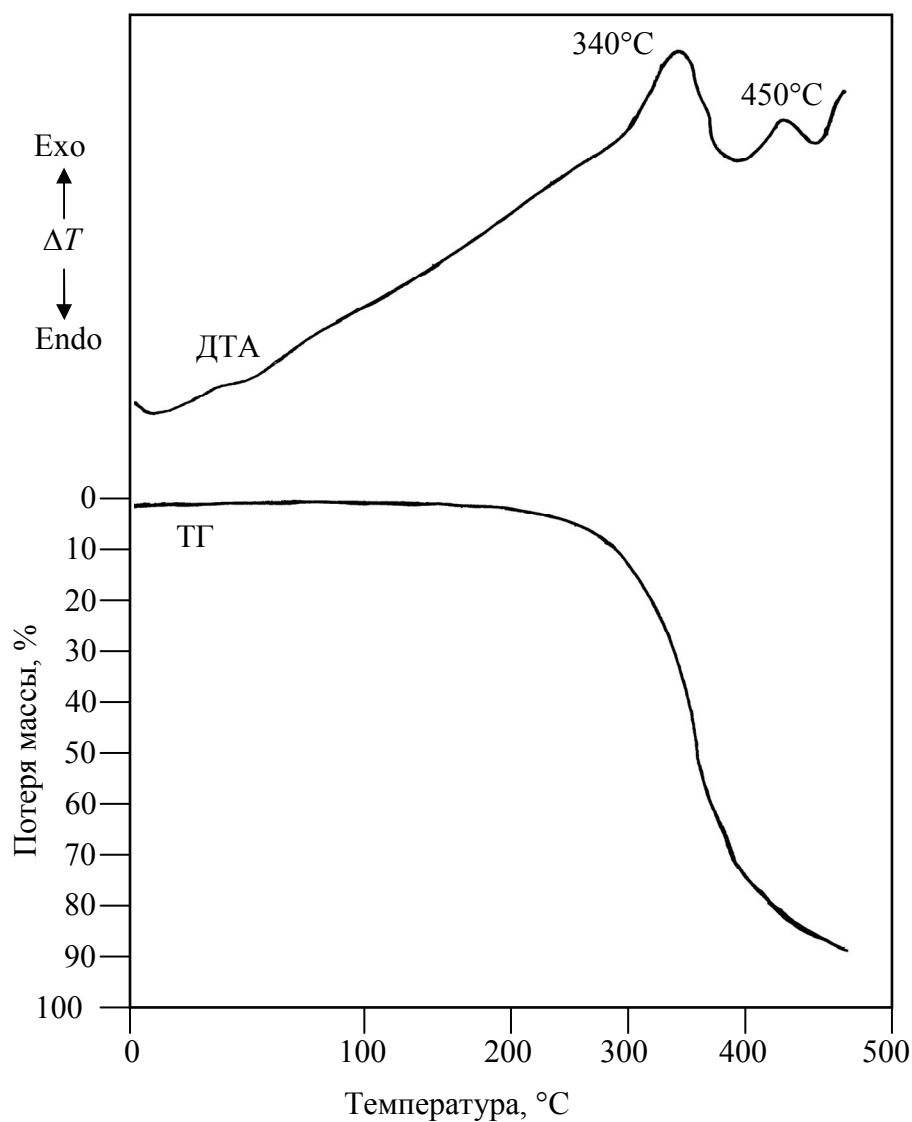


Рис. 3.11. Термограмма продукта взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином

При нагревании образца в области 320–400°C отмечали максимум экзотермики, которая, по-нашему мнению, обусловлена отщеплением функциональных групп и выделением летучего компонента. При этом в данной области температур наблюдали максимальную потерю массы, которая составляла 64%. Предположительно указанный экзотермический эффект в образце обусловлен термической деструкцией амидной связи.

Данное предположение было доказано с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах образца, подвергнутого термической обработке при температуре 350°C в течение 20 мин, полоса поглощения, соответствующая C=O в амидной группе, имела значительно меньшую интенсивность, чем до термообработки (рис. 3.12).

Характерные полосы поглощения валентных колебаний C=O в сложноэфирной группе также имели место как в исходном, так и в термически обработанном образце, но уже с меньшей интенсивностью. Полученные результаты подтверждаются литературными данными [183]. В частности, известно, что амиды в области температур 270–350°C претерпевают существенную термическую деструкцию, которая приводит к термолизу амидных связей и уменьшению молекулярной массы [183]. Поэтому можно говорить о том, что при температурах 320–400°C протекает окислительная термодеструкция амидной и сложноэфирных связей, однако для окончательного разрушения сложноэфирной связи требуется более высокая температура. Величина энергии активации термодеструкции (E_d), рассчитанная по известной методике [184], для исследуемого образца составляла 78,3 кДж/моль.

При увеличении температуры до 430–450°C наблюдали незначительный экзотермический эффект, максимальное значение которого приходилось на 440°C с потерей общей массы до 85%, после чего при дальнейшем повышении температуры до 500°C протекала окончательная деструкция образца. Экзотермический эффект при температуре 430–450°C вызван окончательным разрушением сложноэфирной связи, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В образце, подвергнутом термической обработке при температуре 440°C, отсутствует полоса поглощения, соответствующая C=O в сложноэфирной группе (рис. 3.12), что свидетельствует о полном ее разрушении.

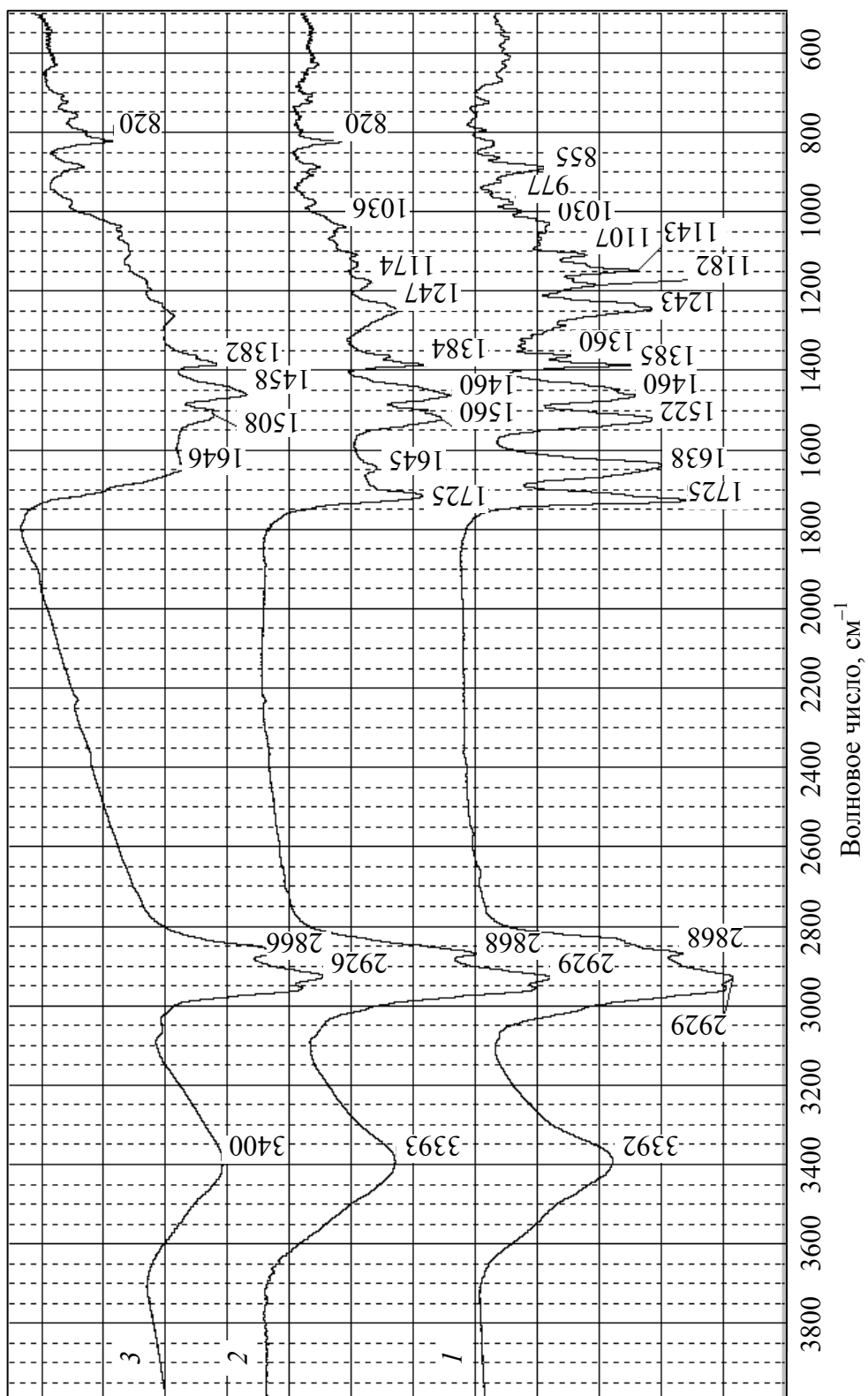


Рис. 3.12. ИК-спектры исходного образца до термообработки (1), после термообработки при температуре 340°C (2) и 450°C (3)

Кроме того, при увеличении температуры обработки образца можно наблюдать исчезновение полос поглощения симметричных деформационных колебаний при 1360 см^{-1} и маятниковых колебаний при 1182 см^{-1} , соответствующих группе $-\text{CH}_3$, валентных колебаний группы $\text{C}-\text{N}$ при 1243 см^{-1} , что говорит об интенсивном окислении образца в данном диапазоне температур. Необходимо отметить, что в термически обработанном образце отсутствует полоса поглощения при 855 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{N}$ при сопряженных двойных связях в фенантроновом кольце, что предположительно связано с окислением и разрушением этих групп.

Таким образом, продукт взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином является термически стабильным веществом вплоть до интервала температур $300\text{--}310^\circ\text{C}$, при котором потеря массы вещества составляет не более 10%. Основная потеря массы (до 85%) происходит при нагревании образца в интервале температур $320\text{--}400^\circ\text{C}$ и связана с протеканием окислительной термической деструкции амидной и сложноэфирной связей.

3.1.2. Разработка состава клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде

На кафедре химической переработки древесины БГТУ разработана и внедрена в производство технология получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, позволяющая осуществлять процесс проклейки бумаги и картона в нейтральной среде. Она отличается как высокими физико-химическими, так и проклеивающими свойствами. Однако важным ее недостатком является высокий расход дорогостоящего казеина, который составляет 17% от массы канифоли.

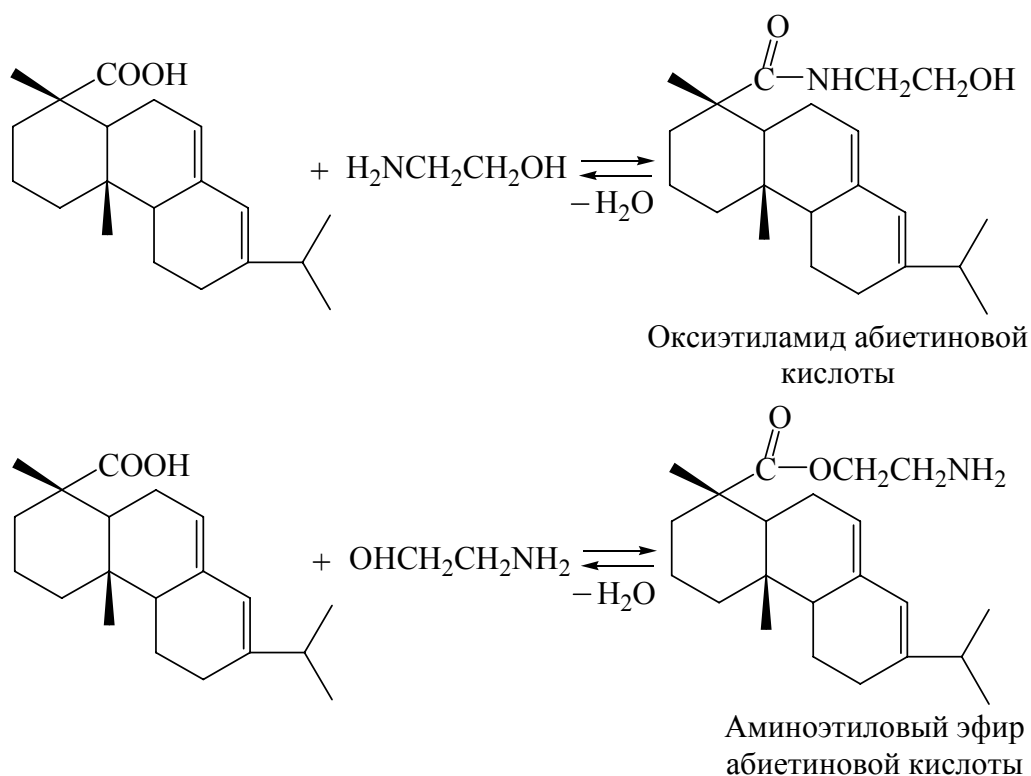
Кроме клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н широкое распространение получила клеевая эмульсия Sacocell-309. Достоинством ее является высокое содержание свободных смоляных кислот (70–80%), что обеспечивает экономию коагулянта при проклейке бумажной массы. К недостаткам можно отнести низкое содержание сухих веществ (около 30%), низкую морозостойкость, а также использование для стабилизации клеевой эмульсии дорогостоящего импортного поверхностно-активного вещества SOFTANOL.

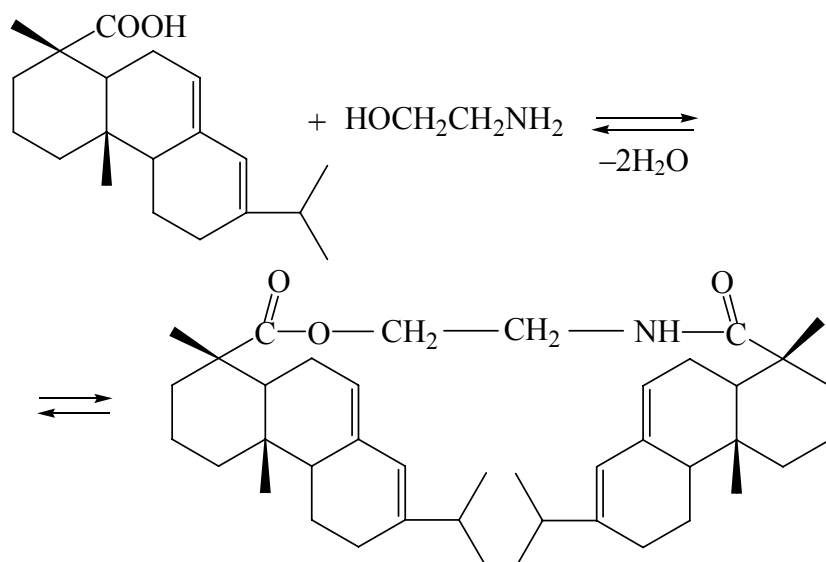
Из вышеизложенного видно, что используемые клеевые материалы на канифольной основе обладают высокими проклеивающими

свойствами. Их недостатками являются высокие расходы дорогостоящего казеина или использование импортных ПАВ, применяемых для стабилизации частиц дисперсной фазы. Решением данных проблем представляется введение в состав клеевой канифольной композиции модификатора – продукта взаимодействия смоляных кислот канифоли с моноэтаноламином. Использование данного модификатора, с одной стороны, позволит осуществить процесс проклейки в нейтральной среде и повысить качество бумажной продукции, с другой – снизить расход казеина и исключить из рецептуры ПАВ.

Влияние состава клеевой канифольной композиции на ее физико-химические и проклеивающие свойства. Качество клеевой канифольной композиции зависит от содержания малеинезированной канифоли (МК), модификатора (МД), едкого натра (Щ) и казеината аммония (КА). Процесс получения клеевой канифольной композиции представлен на рис. 3.13 (см. на с. 185) и состоит из приведенных ниже основных стадий [185]:

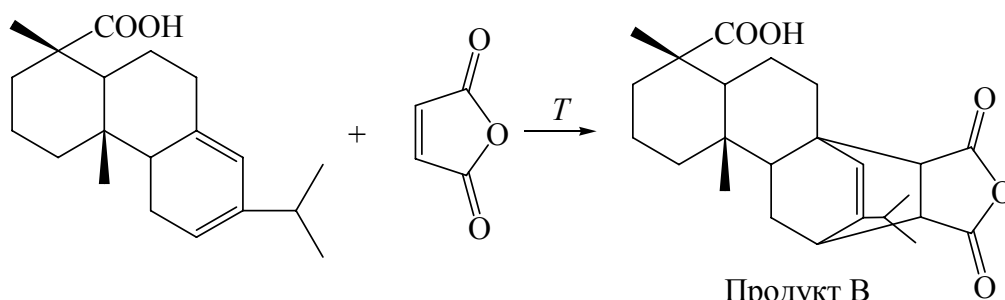
стадия 1 – получение модификатора (продукт А), представляющего собой продукт взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином, состоящий из оксиэтиламида, аминоэтилового эфира и незначительного количества амидоэтилового эфира смоляных кислот по реакциям





Амидоэтиловый эфир
абиетиновой кислоты

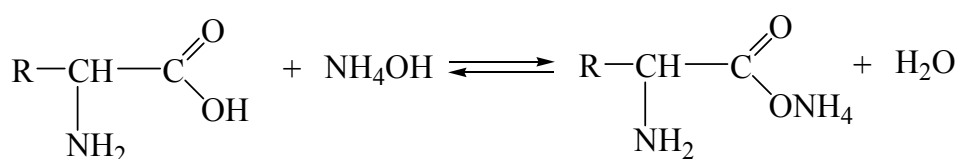
стадия 2 – получение малеинезированной талловой канифоли (продукт В) по реакции



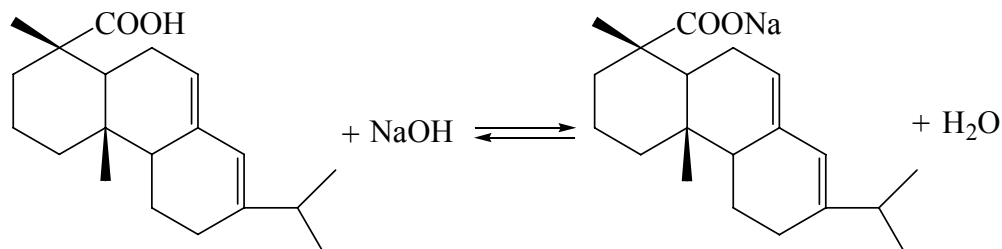
Продукт В

стадия 3 – получение продукта С смешением продуктов А и В;

стадия 4 – получение казеината аммония по реакции



стадия 5 – частичная нейтрализация смоляных кислот (из расчета 50–70%) в продукте С едким натром:



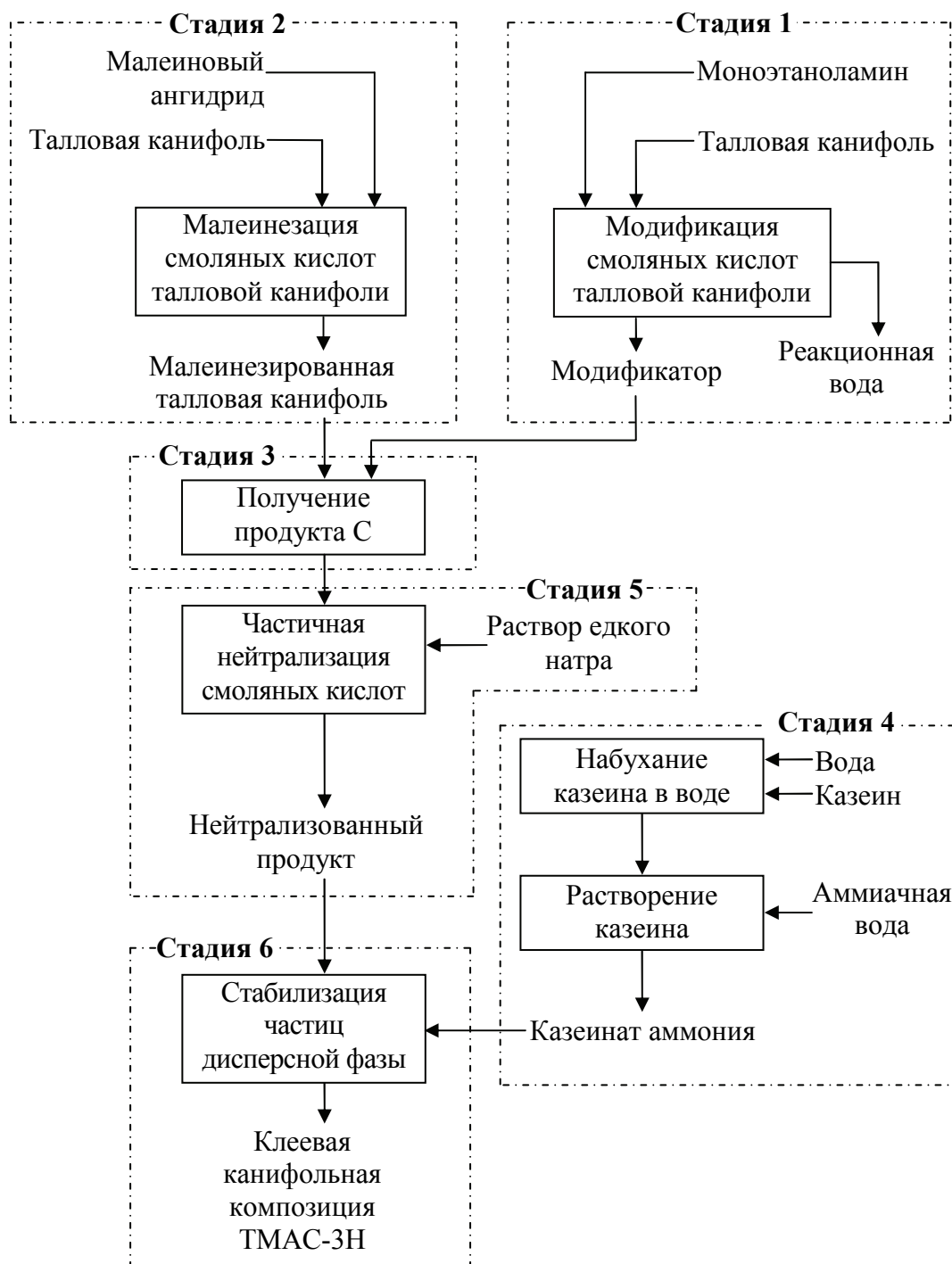


Рис. 3.13. Блок-схема получения амидоэфиров канифоли и применения их в составе клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

стадия 6 – стабилизация частиц дисперсной фазы клеевой канифольной композиции с использованием казеината аммония.

Свойства клеевых канифольных композиций оценивали такими показателями, как содержание сухих веществ и свободных смоляных кислот, а также определяли агрегативную устойчивость частиц дисперсной фазы. Гидрофобные свойства бумаги оценивали впитываемостью воды при одностороннем смачивании. Прочностные свойства бумаги характеризовали разрывной длиной.

Изготовление образцов бумаги проводили на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (фирма Ernst Haage, Германия). В качестве волокнистого полуфабриката использовали сульфатную хвойную беленую целлюлозу (ГОСТ 9571–89). Разрушающее усилие образцов бумаги в сухом состоянии ($P_{\text{сух}}$) определяли на горизонтальной разрывной машине SE062/064 фирмы Lorentzen and Wettre (Швеция).

Для исследования влияния состава клеевой канифольной композиции на ее физико-химические и проклеивающие свойства разработаны рецептуры композиций с разным соотношением входящих в нее компонентов, на основе которых получены образцы бумаги плотностью 80 г/м^2 и определены их гидрофобные и прочностные свойства [185].

Получение клеевых канифольных композиций осуществляли следующим образом. К малеинезированной канифоли (100 мас. ч.) добавляли соответствующее количество модификатора, щелочи (едкого натра) и казеината аммония в соответствии с вышеописанными стадиями. Расходы химикатов варьировали в следующих диапазонах (мас. ч.): модификатора – от 20 до 40, едкого натра – от 10 до 30 и казеината аммония – от 60 до 80.

Проведенные предварительные исследования показали, что предпочтительная концентрация казеината аммония равна 10 мас. %, раствора едкого натра – 21 мас. %.

В качестве модификатора использовали образцы продуктов взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином с разными кислотными числами (70–120 мг КОН/г), полученные при мольном соотношении реагентов 1 : 1 и температуре 170°C . Данная температура реакции обусловлена максимальным содержанием оксиэтиламида и минимальным количеством аминоэтилового эфира смоляных кислот. Свойства полученных образцов модификатора представлены в табл. 3.7.

Увеличение продолжительности реакции от 1 до 5 ч при температуре $(170 \pm 2)^\circ\text{C}$ приводило к повышению содержания в продукте реакции оксиэтиламида смоляных кислот канифоли от 11 до 22 мас. %

(табл. 3.7). При этом наибольшее количество оксиэтиламида по отношению к аминоэтиловому эфиру наблюдалось при времени реакции 3 ч и составляло 19 : 11. При продолжительности процесса более 7 ч массовое соотношение компонентов изменялось и преобладающим в реакционной массе становился аминоэтиловый эфир смоляных кислот канифоли. Таким образом, для получения клеевых канифольных композиций представляет интерес использование модификатора № 2, полученного при температуре $(170 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, имеющего кислотное число 98,2 мг КОН/г и массовое содержание оксиэтиламида и аминоэтилового эфира 19 и 11 мас. % соответственно.

Таблица 3.7

Условия получения и свойства модифицирующих добавок

Номер модификатора (МД)	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Время реакции, ч	Массовое содержание оксиэтиламида и аминоэтилового эфира смоляных кислот в продуктах реакции, мас. %	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$
1	170 ± 2	1	11 : 7	120,4	30,4–35,7
2		3	19 : 11	98,2	33,3–36,1
3		5	22 : 21	82,7	37,7–41,4
4		7	23 : 24	70,5	46,0–49,1

Было получено пятнадцать образцов клеевых канифольных композиций с различным составом и свойствами. В клеях № 1–5 расход малеинезированной канифоли составлял 100 мас. ч., едкого натра (С = 21%) – 20 мас. ч., казеината аммония (С = 10%) – 70 мас. ч.

Расход модификатора варьировали от 20 до 40 мас. ч. В клеях № 6–10 содержание малеинезированной канифоли составляло 100 мас. ч., модификатора – 30 мас. ч., казеината аммония (С = 10%) – 70 мас. ч. Расход едкого натра (С = 21%) изменяли от 10 до 30 мас. ч. В клеях № 11–15 расход малеинезированной канифоли составлял 100 мас. ч., модификатора – 30 мас. ч., едкого натра (С = 21%) – 20 мас. ч. Расход казеината аммония (С = 10%) варьировали от 60 до 80 мас. ч. Состав и свойства клеевых канифольных композиций, а также свойства бумаги, полученной с их использованием, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

**Состав и свойства клеевых канифольных композиций и бумаги,
полученной с их использованием**

Номер образца клея	Состав клеевой канифольной композиции, мас. ч.				Свойства клеевой канифольной композиции		Свойства бумаги	
	МК	МД	Щ	КА	содержание сухих веществ, %	содержание свободных смоляных кислот, %	впитывае- мость при одностороннем смачивании, г/м ²	разрывная длина, м
1	100	20	20	70	62,1	39,2	26,5	5900
2	100	25	20	70	64,1	44,3	25,1	6020
3	100	30	20	70	65,4	47,2	24,7	6150
4	100	35	20	70	66,2	49,7	23,4	6200
5	100	40	20	70	66,9	52,1	21,2	6230
6	100	30	10	70	67,8	53,3	17,4	6300
7	100	30	15	70	66,1	48,7	19,0	6210
8	100	30	20	70	64,3	41,0	23,4	6120
9	100	30	25	70	63,2	35,8	26,7	5900
10	100	30	30	70	61,9	31,5	28,1	5630
11	100	30	20	60	66,8	47,1	27,0	6100
12	100	30	20	65	64,9	44,5	26,1	6150
13	100	30	20	70	64,3	41,6	25,7	6180
14	100	30	20	75	63,1	40,0	21,9	6200
15	100	30	20	80	62,8	39,1	21,3	6250

Из табл. 3.8 видно, что увеличение расхода модификатора от 20 до 40 мас. ч. способствовало повышению содержания сухих веществ от 62,1 до 66,9% и свободных смоляных кислот от 39,2 до 52,1%. Это объяснялось тем, что при увеличении количества модификатора в составе клеевой канифольной композиции возрастало общее содержание сухих веществ. Поскольку в модификаторе присутствовала свободная канифоль, то, следовательно, при увеличении ее содержания в клеевой канифольной композиции повышалось общее количество в ней смоляных кислот. Одновременно наблюдалось увеличение разрывной длины бумаги от 5900 до 6230 м, что, возможно, связано с присутствием в модификаторе оксиэтиламиндов. Впитываемость воды при одностороннем смачивании зависела от проклеивающих свойств клеевых канифольных композиций, на которые оказывало влияние наличие свободных смоляных

кислот. Поэтому при увеличении количества модификатора впитываемость воды при одностороннем смачивании снижалась от 26,5 до 21,2 г/м².

Увеличение расхода едкого натра от 10 до 30 мас. ч. приводило к уменьшению содержания свободных смоляных кислот от 53,3 до 31,5%, что связано с возрастанием степени их нейтрализации. Это вызывало снижение гидрофобных свойств бумаги, т. е. повышение впитываемости при одностороннем смачивании от 17,4 до 28,1 г/м², и уменьшение прочности бумаги. Разрывная длина снижалась от 6300 до 5630 м. При этом содержание сухих веществ уменьшалось от 67,8 до 61,9%, что объясняли внесением с едким натром дополнительного количества воды, приводящей к разбавлению системы.

Повышение количества раствора казеината аммония от 60 до 80 мас. ч. приводило к снижению количества сухих веществ от 66,8 до 62,8%. При этом происходило улучшение гидрофобных свойств бумаги. Впитываемость при одностороннем смачивании снижалась от 27,0 до 21,3 г/м². При этом незначительно возрастала разрывная длина от 6100 до 6250 м.

Полученные клеевые композиции хорошо разводились в воде с образованием канифольных эмульсий. С целью установления стабильности 0,02%-ных клеевых эмульсий проведено определение их агрегативной устойчивости, результаты которого представлены в табл. 3.9. Определение агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы клеевой канифольной композиции осуществляли с использованием методики [186].

Клеевые эмульсии, приготовленные из канифольных композиций, представляют собой достаточно устойчивые системы (табл. 3.9). Исключения составляют клеевые композиции № 5–7, 11, в которых содержание свободных смоляных кислот превышало 48–50%. Об этом свидетельствовало укрупнение размера частиц дисперсной фазы *d*.

Таким образом, изменяя расход модификатора, едкого натра и казеината аммония, можно управлять физико-химическими и проклеивающими свойствами клеевой канифольной композиции. Это предопределило необходимость оптимизации компонентного состава клеевой канифольной композиции с целью разработки технологии ее получения и обеспечения улучшенных эксплуатационных и проклеивающих свойств.

Таблица 3.9

**Результаты исследований агрегативной устойчивости
клеевых эмульсий**

Номер образца клея	Состав клеевой канифольной композиции, мас. ч.				Размер частиц дисперсной фазы (<i>d</i>) при продолжительности исследований, сут					Вывод об агрегативной устойчивости клеевых эмульсий
	МК	МД	Щ	КА	1	2	3	4	5	
1	100	20	20	70	132	134	135	136	126	Устойчива
2	100	25	20	70	141	143	145	146	147	
3	100	30	20	70	150	153	156	159	162	
4	100	35	20	70	155	160	167	173	180	
5	100	40	20	70	163	173	182	191	>200	Устойчива на протяжении 4 сут
6	100	30	10	70	154	160	172	190	>200	
7	100	30	15	70	150	154	164	177	>200	
8	100	30	20	70	149	152	155	157	158	Устойчива
9	100	30	25	70	126	129	133	135	136	
10	100	30	30	70	121	123	125	126	126	
11	100	30	20	60	150	156	164	176	>200	Устойчива в течение 4 сут
12	100	30	20	65	148	154	162	170	175	Устойчива
13	100	30	20	70	149	154	158	160	161	
14	100	30	20	75	149	152	154	155	156	
15	100	30	20	80	148	151	152	153	154	

С использованием методов математического планирования оптимальный состав клеевой канифольной композиции, ее физико-химические свойства и показатели качества бумаги представлены в табл. 3.10. При этом композиция обладает высокой агрегативной устойчивостью.

Таблица 3.10

**Оптимальная рецептура клеевой канифольной композиции,
ее основные физико-химические свойства
и показатели качества бумаги**

Показатель	Значение показателя
Расход компонентов, мас. ч.:	
– малеинезированная канифоль	100
– модификатор	20
– едкий натр (С = 21%)	22
– казеинат аммония (С = 10%)	73

Показатель	Значение показателя
Основные физико-химические свойства клеевой канифольной композиции, мас. %:	
– содержание сухих веществ	60
– содержание свободных смоляных кислот	45
Показатели качества бумаги:	
– впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	18
– разрывная длина, м	6200

Таким образом, разработанный состав клеевой канифольной композиции, содержащей модификатор, обладает улучшенными физико-химическими и проклеивающими свойствами по сравнению с используемым канифольным клеем-пастой марки ТМ. В частности, содержание свободных смоляных кислот повышено с 5–14 до 40–45%, а также появилась возможность осуществления процесса проклейки бумажной массы в нейтральной среде [187].

Сравнительный технико-экономический анализ производства продуктов модификации канифоли по разработанной и существующей технологиям. Практический интерес представлял сравнительный технико-экономический анализ разработанной клеевой канифольной композиции, содержащей модификатор, который получен взаимодействием смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином, с традиционно используемым клеем-пастой марки ТМ, содержащим в качестве модификатора моноэтилцеллозольвмалеинат.

Разработанная клеевая канифольная композиция имеет торговую марку ТМАС-3Н. Она относится к пастообразным проклеивающим материалам и представляет собой аддукт талловой канифоли и модификатора, полученного взаимодействием смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином. Полученный продукт после частичного омыления едким натром стабилизируют казеинатом аммония. Содержание компонентов в составе клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н следующее (мас. ч.): малеинезированная канифоль – 100, модификатор – 20, едкий натр концентрацией 21% – 22, казеинат аммония концентрацией 10% – 73. Согласно ТУ РБ 600012243.020-2003, клеевая канифольная композиция марки ТМАС-3Н содержит (60 ± 5) мас. % сухих веществ и не менее 40 мас. % свободных смоляных кислот.

Клей-паста марки ТМ представляет собой продукт взаимодействия смоляных кислот талловой канифоли с моноэтилцеллозольв-малеинатом с последующей полной их нейтрализацией. В соответствии с ТУ 00280198-017-95 содержание сухих веществ составляет (70 ± 3) мас. %, а свободных смоляных кислот – 5–14 мас. %.

Проклеивающие материалы ТМАС-3Н и ТМ отличаются не только способами модификации смоляных кислот талловой канифоли, но и степенью их нейтрализации. Поэтому клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н, содержащая не менее 40% свободных смоляных кислот, используется для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде (рН 6,5–7,2), а клей-паста марки ТМ, полученный при полной нейтрализации смоляных кислот, служит для проклейки бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,2). Поэтому замена традиционной клея-пасты марки ТМ на клеевую композицию ТМАС-3Н позволяет значительно (в 2–3 раза) уменьшить расход коагулянта, вследствие чего снизить содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах предприятия.

Расходные нормы сырья и химикатов при получении клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по разработанной технологии приведены в табл. 3.11–3.13.

Таблица 3.11

Получение модификатора

Наименование компонента	кг	%	Наименование компонента	кг	%
Приход			Расход		
Талловая канифоль	857	83,2	Модификатор	950	92,2
			Реакционная вода	50	4,8
Моноэтаноламин	173	16,8	Потери	30	3,0
Итого	1030	100,0	Итого	1030	100,0

Таблица 3.12

Получение малеинезированной канифоли

Наименование компонента	кг	%	Наименование компонента	кг	%
Приход			Расход		
Талловая канифоль	778	75,5	Малеинезированная канифоль	1000	97,0
Малеиновый ангидрид	252	24,5	Потери	30	3,0
Итого	1030	100,0	Итого	1030	100,0

Таблица 3.13

**Получение стабилизирующего агента
(казеината аммония)**

Наименование компонента	кг	%	Наименование компонента	кг	%
Приход			Расход		
Казеин	154,5	15,0	Казеинат аммония	1000	97,0
Вода	789	76,6			
Аммиачная вода 25%-ная	86,5	8,4	Потери	30	3,0
Итого	1030	100,0	Итого	1030	100,0

Общий материальный баланс получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н представлен в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Получение клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Наименование компонента	кг	%	Наименование компонента	кг	%
Приход			Расход		
Талловая канифоль	502,1	48,2	Реакционная вода	11,3	1,1
Моноэтаноламин	41,2	4,0	Клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н	1000	96,1
Малеиновый ангидрид	52,4	5,0			
Едкий натр в 100%-ном исчислении	24,5	2,4			
Вода для разбавления щелочи	92,2	8,8			
Казеинат аммония	259,0	24,9			
В том числе:					
– казеин	29,2	2,8			
– вода	214,7	20,6			
– аммиак 25%-ный	15,1	1,5			
Итого	1041,3	100,0	Итого	1041,3	100,0

Процесс получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с традиционно используемым клеем-пастой марки ТМ отличается необходимостью осуществления таких двух дополнительных стадий, как получение модификатора и стабилизация частиц дисперсной фазы казеинатом аммония.

3.1.3. Организация производства и выпуск опытной партии высокосмоляной гидродисперсии модифицированной канифоли на оборудовании ОАО «Лесохимик»

Клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н, полученная с применением модификатора, обладает улучшенными проклеивающими свойствами, что позволяет использовать ее для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде при одновременном снижении удельных расходных норм коагулянта. Повышенное содержание свободных смоляных кислот в этой клеевой композиции способствует улучшению проклеивающих свойств такой модифицированной канифоли.

На ОАО «Лесохимик» (Борисов) проведена опытно-промышленная выработка клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, которая относится к высокосмоляным видам пастообразных клеев и в соответствии с ТУ РБ 600012243.020-2003 содержит 40–45% свободных смоляных кислот, (60 ± 5) мас. % сухих веществ и после растворения в воде образует агрегативно устойчивую канифольную эмульсию с высокими проклеивающими свойствами [188].

В качестве сырья для получения опытно-промышленной партии клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н с требуемыми эксплуатационными и проклеивающими свойствами использовали следующее сырье и химикаты: талловую канифоль (высший сорт) (ГОСТ 14201–83), малеиновый ангидрид (ГОСТ 11153–75), моноэтаноламин (I сорт) (ТУ 6-09-2447-91), технический казеин (ГОСТ 17626–81), водный технический аммиак (ГОСТ 9–92), технический едкий натр (ГОСТ 2263–79).

Получение модификатора осуществляли путем взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином при температуре 170°C и мольном соотношении реагентов 1 : 1.

Технологическая схема получения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н показана на рис. 3.14.

При получении продукта А в реактор-этерификатор 1, снабженный пропеллерной мешалкой, электрообогревом и воздушным охлаждением, загружали 211 кг талловой канифоли и содержимое реактора подогрели до температуры 160°C; после этого в реактор загружали 42 кг моноэтаноламина, повышали температуру до 170°C и проводили процесс в течение 3 ч с целью получения модификатора с кислотным числом (100 ± 10) мг КОН/г.

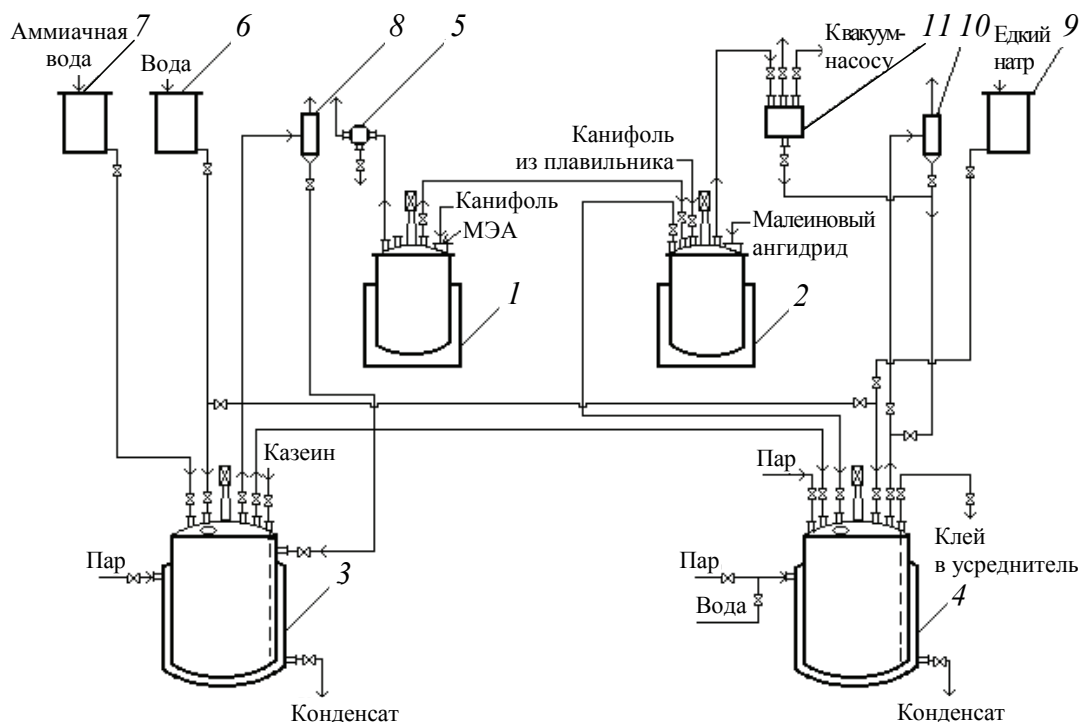


Рис. 3.14. Технологическая схема производства клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н:

- 1 – реактор-этерификатор; 2 – реактор-модификатор;
 3 – реактор казеината аммония; 4 – реактор-нейтрализатор;
 5 – фонарь; 6 – мерник воды; 7 – мерник аммиачной воды;
 8, 10 – сепараторы; 9 – мерник раствора едкого натра;
 11 – ресивер

При получении продукта В в реактор-модификатор 2, снабженный якорной мешалкой, электрообогревом и воздушным охлаждением, загружали 1111 кг расплавленной талловой канифоли из плавильника, к которой при непрерывном перемешивании при температуре 150–160°C добавляли 55,6 кг малеинового ангидрида. По окончании загрузки температуру реакционной смеси поднимали до 190–195°C и выдерживали при этой температуре в течение 1,5–2,0 ч. Кислотное число малеинезированной канифоли составляло не менее 195 мг КОН/г.

При получении продукта С в реактор-модификатор 2 из реактора-этерификатора 1 при помощи вакуума (73–85 кПа) перетягивали модификатор (продукт А). Содержимое реактора-модификатора перемешивали на протяжении 1 ч при 170°C. Кислотное число продукта С составляло 155 мг КОН/г. После окончания реакции содержимое реактора охлаждали до температуры 140–150°C.

При получении казеината аммония в реактор 3, снабженный мешалкой и паровой рубашкой, загружали через люк 76 кг казеина и из мерника 6 дозировали 803 кг воды. После набухания казеина в течение 1 ч к нему из мерника 7 добавляли 41 кг 25%-ной аммиачной воды. После этого содержимое реактора 3 подогревали до 30–40°C путем подачи в рубашку реактора глухого пара низкого давления (0,3 МПа) и выдерживали при постоянном перемешивании на протяжении 60–120 мин.

Нейтрализацию смоляных кислот в продукте С проводили 21%-ным раствором едкого натра с целью получения клеевой канифольной композиции, содержащей (40 ± 5) мас. % свободных смоляных кислот. Для этого использовали метод обратной нейтрализации, который заключался в следующем. Сначала в реактор-нейтрализатор 4 заливали 250,8 кг раствора едкого натра, затем при помощи вакуума (73–77 кПа) при непрерывном перемешивании в него перетягивали 1400 кг продукта С. Продолжительность и температура процесса нейтрализации составляли 20–30 мин и 90–100°C соответственно. Испаряющиеся пары воды поступали в сепаратор 10, откуда вода возвращалась в реактор-нейтрализатор 4.

После завершения процесса частичной нейтрализации смоляных кислот в продукте С в реактор-нейтрализатор 4 подавали 920 кг 10%-ного казеината аммония. Для этого казеинат аммония пережимали из реактора 3 в реактор-нейтрализатор 4. Стабилизацию частиц дисперсной фазы при получении клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н осуществляли в течение 50–60 мин при температуре 100–105°C.

Готовую клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н пережимали из нейтрализатора при помощи подачи острого пара (0,2 МПа) в усреднитель.

На основании анализов, проведенных в заводской лаборатории, усредненный клей ТМАС-3Н имел показатели (табл. 3.15), соответствующие ТУ РБ 600012243.020-2003.

Материальный баланс производства клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на 1 т готового продукта представлен в табл. 3.16.

Необходимо отметить, что расход казеина в клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с ТМВС-2Н (табл. 3.17) снижен в 2,7 раза, а дорогостоящие высшие алифатические *n*-спирты фракции C₁₂–C₁₈ заменены более дешевым и доступным моноэтаноламином.

Таблица 3.15

Свойства полученной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Показатель	Норма по ТУ РБ 600012243.020-2003	Получено фактически
Внешний вид	Однородная вязкая масса от светло-коричневого до темно-коричневого цвета	Однородная вязкая масса светло-коричневого цвета
Содержание сухих веществ, мас. %	60 ± 5	62
Массовая доля свободных смоляных кислот (в пересчете на сухое вещество), мас. %, не менее	40,0	46,6
Растворимость в воде	Полная	Полная

Таблица 3.16

Материальный баланс производства 1 т клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Наименование компонента	Расход	
	кг	%
Талловая канифоль	502,1	48,2
Моноэтаноламин	41,2	4,0
Малеиновый ангидрид	52,4	5,0
Едкий натр в 100%-ном исчислении	24,5	2,4
Вода для разбавления щелочи	92,2	8,8
Казеинат аммония	259,0	24,9
В том числе:		
– казеин	29,2	2,8
– вода	214,7	20,6
– аммиак 25%-ный	15,1	1,5

Таблица 3.17

Расходные нормы сырья и химикатов на 1 т проклеивающего материала на канифольной основе

Наименование компонента	Расходные нормы, кг/т			
	существующие технологии			разработанная технология
	ТМ	ТМВС-2	ТМВС-2Н	
	Композиционный состав			
Талловая канифоль	607,5	561,5	364,3	510,4
Малеиновый ангидрид	30,0	24,7	18,2	21,5
Этилцеллозольв	29,0	–	–	–

Наименование компонента	Расходные нормы, кг/т			
	существующие технологии			разработанная технология
	ТМ	ТМВС-2	ТМВС-2Н	ТМАС-3Н
	Композиционный состав			
<i>n</i> -Спирты фракции C ₁₂ –C ₁₈	–	50,4	38,2	–
Диспергатор НФ	10,0	–	–	–
Едкий натр в 100%-ном исчислении	89,0	78,6	31,0	20,4
Моноэтаноламин	–	–	–	16,2
Казеин	–	–	72,9	29,3
Аммиак водный 25%-ный	–	–	9,2	15,8

Примечание. Проклейка с использованием ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н осуществляется в кислой среде, проклейка с добавлением ТМАС-3Н – в нейтральной.

Расчет ожидаемого экономического эффекта при внедрении клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на ОАО «Лесохимик». Технология производства клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на основе малеинезированной талловой канифоли и модификатора, представляющего продукт взаимодействия талловой канифоли с моноэтаноламином, частично омыленной едким натром и стабилизированной казеинатом аммония, разработана в рамках выполнения задания «Разработать технологию и освоить опытно-промышленное производство высокоэффективных модифицирующих добавок для клеевых композиций, применяемых в бумажной промышленности» (ГНТП «Малотоннажная химия»).

Использование модификатора в рецептуре клеевой канифольной композиции позволило значительно сократить расход дорогостоящего казеина и увеличить содержание свободных смоляных кислот до 42,5 мас. %.

В соответствии с разработанной технологией ожидаемый годовой экономический эффект достигается за счет прибыли, получаемой при реализации клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н:

$$Э_r = П \cdot ГП,$$

где П – прибыль, получаемая при реализации 1 т продукта, тыс. руб.;
ГП – годовой объем производства продукции, т/год.

Прибыль, полученная предприятием от реализации опытно-промышленной партии клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, составила 207 858 руб. за 1 т готового продукта (в ценах на март 2004 г.). Годовой объем производства при полной загрузке оборудования равен 2300 т/год.

Таким образом, ожидаемый годовой экономический эффект составляет:

$$\mathcal{E}_r = 207\,858 \cdot 2300 = 478\,073\,400 \text{ руб.}$$

Дополнительные капитальные вложения, которые необходимы для монтажа и установки дополнительного оборудования, не требуются.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОСМОЛЯНОЙ ГИДРОДИСПЕРСИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В БУМАЖНЫХ МАССАХ ПО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ И ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИЯМ

В лабораторных условиях проведены испытания по определению проклеивающих свойств клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, полученной в промышленных условиях, и выполнена сравнительная оценка этих свойств с лучшими отечественными аналогами (укрепленный клей-паста марки ТМ, укрепленный клей марки ТМВС-2 и клеевая канифольная композиция марки ТМВС-2Н). Установлено, что разработанная канифольная композиция ТМАС-3Н обладала улучшенными проклеивающими свойствами, так как впитываемость при одностороннем смачивании для образцов картона марки НВП-0,7 (покровный слой/основной слой) снизилась от 42/54 до 27/33 г/м², а для образцов картона марки КВС-0,45 этот показатель уменьшился от 35 до 25 г/м². При использовании клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н для проклейки бумаги в нейтральной среде (рН 6,5–7,2) обеспечена впитываемость при одностороннем смачивании упаковочной бумаги массой 80 г/м² в пределах 24–26 г/м² и для упаковочной бумаги массой 70 г/м² – 25–31 г/м², что на 30–40% ниже по сравнению с традиционной проклейкой в кислой среде.

С целью проведения технико-экономического анализа выполнено сравнение материальных затрат на проклейку сульфатной беленой целлюлозы и макулатурной массы при получении бумаги массой 80 г/м². В качестве объекта сравнения выбран клей-паста марки ТМ, традиционно применяемый для канифольной проклейки бумажной массы в кислой среде. Опытно-промышленная партия клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н произведена на действующем оборудовании ОАО «Лесохимик» по технологии, разработанной в БГТУ и утвержденной в технологическом регламенте с учетом результатов оптимизации.

В табл. 3.18 представлены удельные расходные нормы сравниваемых проклеивающих материалов и проведен сравнительный анализ стоимостных затрат химикатов, необходимых для проклейки бумаги в кислой и нейтральной средах с использованием клея-пасты марки ТМ и клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н соответственно.

Таблица 3.18

Сравнительный анализ затрат проклеивающих материалов и коагулянта на проклейку бумаги в кислой и нейтральной средах

Вид проклеивающего материала	Способ проклейки бумаги	Удельные расходные нормы, кг/т		Качество бумаги		Затраты на проклейку, руб. (в ценах 2004 г.)		
		проклеивающий материал	коагулянт	разрывная длина, м	впитываемость, г/м ²	проклеивающий материал	коагулянт	всего
Сульфатная беленая хвойная целлюлоза								
ТМАС-3Н	Нейтральная среда	1,62	6,06	6200	15–18	2270	1210	3480
ТМ	Кислая среда	2,10	12,20	4800	34–43	2980	2440	5420
Макулатурная масса								
ТМАС-3Н	Нейтральная среда	2,62	9,80	3700	23–26	3670	1960	5630
ТМ	Кислая среда	2,95	17,15	3400	40–48	4190	3430	7620

В отличие от клея-пасты марки ТМ использование разработанной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н позволило перевести процесс проклейки из традиционной кислой среды в

нейтральную, что способствовало снижению удельных расходных норм глинозема.

Следовательно, гидрофобные и прочностные свойства образцов бумаги, проклеенных клеевой канифольной композицией ТМАС-3Н, находятся на высоком уровне. Это свидетельствует о том, что разработанная клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н обладает улучшенными физико-химическими и проклеивающими свойствами.

Из табл. 3.18 видно, что замена клея-пасты марки ТМ на разработанную клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н позволяет сократить расход проклеивающего материала в 1,2–1,3 раза, а глинозема в 2 раза при использовании сульфатной беленой целлюлозы и в 1,7 раза в случае применения макулатурной массы. При этом стоимостные затраты на проклейку целлюлозной и макулатурной массы снижаются в 1,3–1,4 раза при значительном улучшении прочностных и гидрофобных свойств бумаги [187].

Таким образом, проведенный сравнительный технико-экономический анализ показал преимущества разработанной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с традиционно используемым клеем-пастой марки ТМ как по проклеивающим свойствам, так и по стоимостным затратам на ее приготовление и проклейку бумажной массы.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Выявлены закономерности влияния температуры, мольного соотношения реагентов и катализатора на изменение кислотного числа при взаимодействии талловой и живичной канифоли с моноэтаноламином. Установлено, что наиболее целесообразным является проведение процесса при 190°C, поскольку данная температура обеспечивает достаточную скорость реакции. Увеличение избытка моноэтаноламина по отношению к канифоли в 1,25 раза при продолжительности реакции 9 ч вызывает снижение кислотного числа реакционной массы от 85,2 до 41,4 мг КОН/г для талловой и от 60,0 до 21,9 мг КОН/г для живичной канифоли. Увеличение избытка моноэтаноламина в 1,5 раза позволяет получить продукт с кислотным числом 18,1 мг КОН/г для талловой и 18,3 мг КОН/г для живичной канифоли. Использование в качестве

катализатора хлористого цинка в количестве 0,5–2,0% от массы канифоли способствует незначительному понижению кислотного числа полученных продуктов и значительно ухудшает их эксплуатационные свойства.

2. Изучено влияние состава клеевой канифольной композиции на ее физико-химические и проклеивающие свойства. Установлено, что снижению впитываемости при одностороннем смачивании до 13–24 г/м² и повышению разрывной длины до 6100–6400 м способствует увеличение содержания модификатора в клеевой канифольной композиции до 20–30 мас. ч. и свободных смоляных кислот более 40%.

3. Определен оптимальный состав клеевой канифольной композиции, который содержит следующие расходные нормы химикатов (мас. ч.): малеинезированная канифоль – 100, модификатор – 20, раствор едкого натра концентрацией 21% – 22, эмульсия казеината аммония концентрацией 10% – 73. Клеевая канифольная композиция содержит (60 ± 5) мас. % сухих веществ и не менее 40% свободных смоляных кислот. Применение ее позволяет снизить впитываемость при одностороннем смачивании до 18 г/м² при сохранении первоначальной прочности бумажного листа (разрывная длина 6200 м).

4. Показаны преимущества использования клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с традиционно применяемым клеем-пастой марки ТМ. Отличительной особенностью является перевод процесса проклейки из традиционной кислой среды (рН 4,8–5,2) в нейтральную (рН 6,5–7,2), что позволяет не только сократить расход коагулянта Al₂(SO₄)₃ в 1,7–2,0 раза, но и уменьшить содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах предприятия от 420–430 до 210–220 мг/л. Все это способствует снижению отрицательного воздействия на окружающую среду, улучшая экологическую обстановку на бумажных и картонных предприятиях.

5. Проведенный сравнительный технико-экономический анализ производства продуктов модификации канифоли по разработанной и существующей технологиям показал, что при замене существующего клея-пасты марки ТМ на новый вид клеевой канифольной композиции уменьшаются расходы проклеивающего материала в 1,2–1,3 раза и коагулянта в 1,7–2,0 раза. Стоимостные затраты на проклейку снижаются в 1,3–1,4 раза при значительном улучшении гидрофобных и прочностных свойств бумаги.

КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОДИСПЕРСИЙ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

4

Отсутствие закономерностей коагуляции гидродисперсий немодифицированной (ГНК) и модифицированной (ГМК) канифоли в зависимости от вида ионов-коагуляторов не позволяет уменьшить степень агрегирования коагулюмов и повысить дисперсность образовавшихся коагулятов. Последние образуются при электролитной коагуляции ГНК и ГМК в присутствии форм гидроксосоединений алюминия (ГСА) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (форма 1), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (форма 2), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (форма 3), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ (форма 4) и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ (форма 5) (табл. 4.1) [189].

Таблица 4.1

Влияние pH раствора электролита на содержание форм ГСА

pH	Содержание форм ГСА, %				
	форма 1	форма 2	форма 3	форма 4	форма 5
1,95	100	–	–	–	–
2,70	95	5	–	–	–
3,50	90	10	–	–	–
3,75	88	12	–	–	–
4,30	85	10	5	–	–
5,30	10	40	40	10	–
6,80	–	–	20	80	–
9,10	–	–	–	60	40

Дополнительное присутствие в дисперсной системе таких катионных полиэлектролитов, как полидиметилдиаллилалламмоний хлорид (ПДМДААХ), сополимер акриламида с метиленхлоридом

диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА) и полиамид-полиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС), должно, по нашему мнению, оказывать влияние на характер протекающего коагуляционного процесса.

Цель исследования – изучить кинетику и особенности коагуляции ГНК и ГМК в присутствии гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ и катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС.

Были решены следующие основные задачи:

- исследовано коагулирующее действие различных форм ГСА и катионных полиэлектролитов на ГНК и ГМК;
- изучено влияние форм ГСА и катионных полиэлектролитов на пороги медленной и быстрой коагуляции ГНК и ГМК;
- обнаружены закономерности влияния ионов-коагуляторов на кинетику коагуляции ГНК и ГМК и степень агрегирования коагулюмов;
- установлены закономерности образования пептизирующихся и непептизирующихся коагулятов в зависимости от содержания в системе различных форм и катионных полиэлектролитов.

В качестве объектов исследования выбраны системы, отличающиеся видом и содержанием гидродисперсий (ГНК и ГМК) и ионов-коагуляторов.

Методы исследования и оборудование. Турбидиметрические исследования проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 по стандартной методике [188]. Кинетику коагуляции ГМК (ГНК) в присутствии ГСА и катионных полиэлектролитов изучали по изменению оптической плотности D (длина волны $\lambda = 540$ нм, ширина кюветы $L = 1 \cdot 10^{-2}$ м) при варьировании времени наблюдения t от 1 до 60 мин. Значения мутности микрогетерогенных систем (τ , см^{-1}) рассчитывали по формуле $\tau = 2,3D / L$.

Величину ξ -потенциала проклеивающих комплексов определяли по методу макроэлектрофореза [186].

Процесс быстрой коагуляции ГНК и ГМК проводили по методике, основанной на теории М. Смолуховского [190]. Согласно теории случайных столкновений в начальный момент времени, когда $t = 0$, в дисперсной системе присутствуют первичные частицы и отсутствуют «частицы» высших порядков; относительное содержание первичных частиц N составляет 100%, при этом

все они представляют собой частицы первого порядка N_1 . При увеличении t происходит взаимное слипание этих частиц в результате сближения их центров на некоторое критическое расстояние, что приводит к снижению величины N за счет образования «частиц» более высоких порядков. Вероятность столкновения частиц зависит, во-первых, от первоначальной концентрации ГНК и ГМК и коэффициента диффузии, определяющего скорость броуновского движения, и, во-вторых, от свойств электролита и катионных полиэлектролитов и содержания их в дисперсной системе. При увеличении продолжительности коагуляционного процесса за счет слипания частиц первого порядка N_1 образуются «частицы» второго порядка N_2 , которые в комбинации с частицами первого порядка приводят к появлению «частиц» третьего порядка N_3 , а дальнейшее столкновение «частиц» N_1 , N_2 и N_3 способствует образованию «частиц» четвертого N_4 , пятого N_5 и более высоких порядков.

Скорость агрегирования частиц в установленный момент времени t_i характеризовали содержанием в дисперсной системе частиц первого N_1 и более высоких (N_2, N_3, \dots, N_m) порядков. Согласно теории М. Смолуховского [190], кинетику быстрой коагуляции характеризует время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$, при котором содержание частиц в дисперсной системе уменьшается вдвое по сравнению с их первоначальным содержанием. В каждый установленный момент времени t_i при быстрой коагуляции ГМК в системе присутствуют «частицы» различных порядков; их суммарное содержание составляет N_i и уменьшается при увеличении продолжительности процесса t . На значения N_i влияют свойства ионов-коагуляторов.

Процесс быстрой коагуляции изучали с использованием методики, основанной на теории М. Смолуховского [190] и позволяющей рассчитать процентное содержание «частиц» различного порядка (N_m , %, где $m = 1, 2, \dots, k$) в заданный момент времени t_i . Величину N_m вычисляли по формуле

$$N_m = \frac{\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}}\right)^{m-1}}, \quad (4.1)$$

где m – порядок частицы; t – время наблюдения за микрогетерогенной системой от начала коагуляционного процесса, мин; $t_{1/2}$ – время «половинной» коагуляции (время, при котором содержание частиц уменьшается вдвое по сравнению с их первоначальным содержанием), мин.

Для определения $t_{1/2}$ и установления зависимости $t / t_{1/2} = f(t)$ сначала находили оптическую плотность D для исходной 0,02%-ной ГМК при различных длинах волн с целью установления зависимости $\lg D = \lg K - \alpha \lg \lambda$. Затем графическим методом определяли, что $\lg K = -0,25$ и $\alpha = 1,89$. После этого по калибровочной кривой $\alpha = f(d)$ находили средний диаметр частиц дисперсной фазы в исходных ГНК и ГМК. При постоянной длине волны ($\lambda = 440$ нм) изучали на протяжении 60 мин в заданные моменты времени t_i изменение D . Математические расчеты, произведенные по стандартной методике [190], позволили установить следующее соотношение между оптической плотностью системы D_i и средним диаметром частиц d_i , нм:

$$d_i = 228,0 + 33,2 \lg D_i. \quad (4.2)$$

На основании (4.2) рассчитывали значения d_i в установленный момент времени t_i . При этом исходные дисперсные системы ГНК и ГМК содержали частицы дисперсной фазы размером d_0 . После этого по полученным значениям d_i при быстрой коагуляции ГНК и ГМК вычисляли относительное содержание «частиц» N_i , %, и $t / t_{1/2}$ в момент времени t_i , мин, по известным в литературе [190] уравнениям:

$$N_i = \frac{d_0^3}{100d_i^3}, \quad (4.3)$$

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{100}{N_i - 1}. \quad (4.4)$$

По выражениям (4.3) и (4.4) находили время t_6 , при котором образуется максимальное содержание агломератов $N_{m, \max}$, начиная от «частиц» второго $N_{2, \max}$ и заканчивая «частицами» восемнадцатого $N_{18, \max}$ и более высоких порядков.

Дисперсность проклеивающих комплексов и характер распределения их на поверхности целлюлозных волокон определяли по микрофотографиям, полученным на электронном микроскопе ЭМ-125

по стандартной методике [191] и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610 (модель JSM-5610 LV, фирма JEOL Ltd, Япония) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Элементный состав проклеивающих комплексов устанавливали по методу электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлюоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610 в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

ИК-спектроскопический анализ исходных ГМК (ГНК) и проклеивающих комплексов проводили при помощи спектрофотометра FT-IR NEXUS с Фурье-преобразованием в области частот $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Препараты анализировали в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли с использованием литературы [192, 193].

Пороги медленной и быстрой коагуляции определяли по стандартной методике [194].

4.1. КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОДИСПЕРСИЙ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследуемые 0,02%-ные нейтральные и высокосмоляные ГНК и ГМК отличались коллоидно-химическими свойствами (табл. 4.2 и 4.3).

Таблица 4.2
Коллоидно-химические свойства исследуемых 0,02%-ных ГНК

Параметр	Нейтральная ГНК	Высокосмоляная ГНК
Характеристика дисперсности n	2,37	2,53
Оптическая плотность D при $\lambda = 440\text{ нм}$	0,078	0,084
Мутность τ_0 , см^{-1} , при $\lambda = 440\text{ нм}$	0,403	0,468
Средний диаметр частиц дисперсной фазы d_0 , нм	225	250
ξ -Потенциал частиц дисперсной фазы, мВ	-90,4	-83,6
Значение рН	8,6	7,5

**Коллоидно-химические свойства исследуемых
0,02%-ных ГМК**

Параметр	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 , см^{-1} , при $\lambda = 440$ нм	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 рН	8,5	8,4	8,2	8,2	8,3	6,9

Для каждой системы, содержащей дисперсную фазу нейтральной или высокосмоляной ГНК и ГМК и отличающейся видом и содержанием ГСА ($R_{\text{эл}}$) и катионного полиэлектролита (R), определяли ее мутность (τ , см^{-1}) при увеличении продолжительности наблюдения t от 0,5 до 60,0 мин. Кроме того, фиксировали значение pH^* дисперсной системы. Полученные зависимости $\tau = f(\ln R_{\text{эл}})$ и $\text{pH}^* = f(\ln R_{\text{эл}})$ позволили установить особенности коагуляции ГНК и ГМК в присутствии форм ГСА и катионных полиэлектролитов. Получено, что характер процесса коагуляции зависит от содержания в дисперсной системе электролита в первой $R_{\text{м},1}$ и во второй $R_{\text{м},2}$ областях. Значения $R_{\text{м},1}$ и $R_{\text{м},2}$ выражены в массных частях электролита в расчете на одну массную часть дисперсной фазы ГНК и ГМК; единицей измерения является мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы конкретной ГНК и ГМК.

Ниже приведены результаты исследования, которые позволили установить численные значения $R_{\text{м},1}$ и $R_{\text{м},2}$.

Система «ГНК – ГСА». Установлено, что процесс электролитной коагуляции нейтральной и высокосмоляной ГНК протекает в одной области коагуляции. Образовавшиеся коагуляты седиментируют. Область пептизации коагулятов отсутствует.

Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – ГСА». Начальная скорость коагуляции $W_{\text{н}}$ зависит от содержания форм ГСА.

Снижение заряда иона-коагулятора уменьшает мутность системы. Повышение t от 0,5 до 60,0 мин увеличивает мутность системы и снижает ее рН*. Характер процесса коагуляции зависит от присутствующих форм ГСА.

Сравнительная оценка влияния рН раствора электролита и содержания в нем различных форм ГСА на начальную скорость коагуляции (W_n , $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и порог медленной коагуляции (γ_1 , моль/л) в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ представлена в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Влияние рН раствора электролита на $R_{m,1}$, τ , W_n и γ_1 в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ

рН	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{m,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ТМ	τ , см^{-1}	$W_n \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , МОЛЬ/Л
1,95	100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0,012	0,550	0,61	$7,30 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,061	0,540	0,57	$4,00 \cdot 10^{-5}$
3,50	90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,082	0,530	0,54	$5,09 \cdot 10^{-5}$
3,75	88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,100	0,445	0,24	$6,18 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	0,165	0,420	0,17	$1,01 \cdot 10^{-4}$
5,30	10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,200	0,390	0,07	$1,19 \cdot 10^{-4}$
6,80	20% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 80% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	2,718	0,380	0,04	$1,49 \cdot 10^{-3}$
9,10	60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	4,953	0,375	0,01	$2,50 \cdot 10^{-3}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

- при использовании растворов электролита с рН 1,95–3,50 и 4,30–5,30 существует область частичной пептизации коагуляторов;
- при применении раствора электролита с рН 3,75 (содержит 88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$) коагуляция протекает в

двух областях, однако при $-0,8 < \ln R_{эл} < +0,6$ ($0,45 < R_{эл} < 1,82$) происходит *полная перитизация коагулятов*, о чем говорит снижение мутности системы от 1,000 до $0,368 \text{ см}^{-1}$, т. е. до мутности исходной ГМК ($\tau_0 = 0,368 \text{ см}^{-1}$).

Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – ГСА». Зависимости $\tau = f(\ln R_{эл})$ и $\text{pH}^* = f(\ln R_{эл})$ свидетельствуют о том, что W_n зависит от содержания форм ГСА.

Сравнительная оценка влияния pH раствора электролита и содержания в нем различных форм ГСА на начальную скорость коагуляции ($W_n, \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и порог медленной коагуляции (γ_1 , моль/л) в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 приведена в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Влияние pH раствора электролита на $R_{м,1}$, τ , W_n и γ_1 в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2

pH	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{м,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ТМВС-2	τ , см^{-1}	$W_n \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , моль/л
1,95	100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0,008	0,400	0,46	$4,67 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,023	0,360	0,33	$1,34 \cdot 10^{-5}$
3,50	90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,027	0,352	0,30	$1,57 \cdot 10^{-5}$
3,75	88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,041	0,348	0,29	$2,38 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	0,049	0,332	0,24	$2,84 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,082	0,329	0,22	$4,75 \cdot 10^{-5}$
6,80	20% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 80% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,449	0,300	0,13	$2,60 \cdot 10^{-4}$
9,10	60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	9,974	0,297	0,02	$5,77 \cdot 10^{-3}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– после добавления к нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 раствора электролита с pH 1,95–2,70 (содержит 95–100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$)

и не более 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$) коагуляционный процесс протекает в одной области;

– при применении раствора электролита с рН 3,50–4,30 существуют две области коагуляции и область, в которой коагуляционный процесс конкурирует с процессом пептизации;

– при использовании раствора электролита с рН 5,30 коагуляция протекает в двух областях; установлено, что при $0,50 < \ln R_{\text{эл}} < 1,32$ ($1,65 < R_{\text{эл}} < 4,74$) происходит *частичная пептизация коагулятов*, так как мутность системы уменьшается от 3,550 до 1,098 см^{-1} , однако ее значение превышает мутность исходной ГМК ($\tau_0 = 0,261 \text{ см}^{-1}$).

Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – ГСА». Зависимости $\tau = f(\ln R_{\text{эл}})$ и $\text{pH}^* = f(\ln R_{\text{эл}})$ свидетельствуют о том, что снижение заряда иона-коагулятора уменьшает мутность системы.

Сравнительная оценка влияния рН раствора электролита и содержания в нем форм ГСА на начальную скорость коагуляции ($W_{\text{н}}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и порог медленной коагуляции (γ_1 , моль/л) в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ представлена в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Влияние рН раствора электролита на $R_{\text{м,1}}$, τ , $W_{\text{н}}$ и γ_1 в первой области коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ

рН	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{\text{м,1}}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ЖМ	τ , см^{-1}	$W_{\text{н}} \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , моль/л
1,95	100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0,006	1,024	0,44	$3,65 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,007	0,994	0,34	$4,26 \cdot 10^{-6}$
3,50	90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,022	0,986	0,31	$1,34 \cdot 10^{-5}$
3,75	88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,082	0,974	0,27	$4,99 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	0,111	0,946	0,18	$1,09 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,183	0,932	0,13	$6,75 \cdot 10^{-5}$
6,80	20% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 80% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,368	0,915	0,08	$1,11 \cdot 10^{-4}$
9,10	60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	10,606	0,900	0,04	$3,67 \cdot 10^{-4}$

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

- при применении раствора электролита с рН 1,95–3,50 коагуляционный процесс протекает в двух областях; при определенном содержании электролита происходит *частичная пептизация коагулятов*;

- при использовании раствора электролита с рН 3,75–5,30 существуют две области коагуляции и область, в которой коагуляционный процесс конкурирует с процессом пептизации;

- применение раствора электролита с рН 6,80–9,10 приводит к протеканию коагуляции в одной области; область пептизации отсутствует.

Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА». Зависимости $\tau = f(\ln R_{э,л})$ и $pH^* = f(\ln R_{э,л})$ свидетельствуют о том, что коагуляция гидродисперсии ТМВС-2Н протекает в двух областях и существует область пептизации.

Сравнительная оценка влияния рН раствора электролита и содержания в нем различных форм ГСА на $W_n, \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, и γ_1 , моль/л, в первой области коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н приведена в табл. 4.7.

По сравнению с нейтральными гидродисперсиями ТМ, ТМВС-2 и ЖМ процесс коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н протекает с меньшей скоростью. Невысокая мутность дисперсной системы свидетельствует о снижении степени агрегирования коагулюмов и уменьшении размеров образовавшихся коагулятов. Установлено, что при коагуляции гидродисперсии ТМВС-2Н проявляются те же особенности, что и при коагуляции гидродисперсий ТМ, ТМВС-2 и ЖМ.

Таблица 4.7

Влияние рН раствора электролита на $R_{м,1}$, τ , W_n и γ_1 в первой области коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н

рН	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{м,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ТМВС-2Н	τ_{2-1} , см^{-1}	$W_n \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , моль/л
1,95	100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0,036	0,320	0,14	$2,10 \cdot 10^{-5}$
2,70	95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,049	0,312	0,12	$2,85 \cdot 10^{-5}$
3,50	90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,055	0,297	0,07	$3,21 \cdot 10^{-5}$

pH	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{м, 1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ТМВС-2Н	τ_2 , см^{-1}	$W_H \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , моль/л
3,75	88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,067	0,293	0,05	$3,91 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	0,149	0,289	0,04	$8,69 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,246	0,282	0,02	$1,43 \cdot 10^{-4}$
6,80	20% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 80% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,368	0,280	0,01	$2,14 \cdot 10^{-4}$
9,10	60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	2,225	0,279	0,01	$1,20 \cdot 10^{-3}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– при применении растворов электролита с pH 1,95–3,50 и 6,80 коагуляция протекает в двух областях, обнаружена область *частичной пептизации коагулятов*;

– при использовании раствора электролита с pH 3,75–5,30 между первой и второй областями коагуляции наблюдается *область полной пептизации коагулятов* при $-0,8 < \ln R_{эл} < +0,6$ ($0,45 < R_{эл} < 1,82$); мутность системы снижается от 0,680 до $0,276 \text{ см}^{-1}$, что соответствует мутности исходной ГМК ($\tau_0 = 0,276 \text{ см}^{-1}$).

Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – ГСА». Зависимости $\tau = f(\ln R_{эл})$ и $\text{pH}^* = f(\ln R_{эл})$ подтверждают тот факт, что коагуляционный процесс протекает в двух областях.

Установлено, что коагуляты пептизируют полностью (используется раствор электролита с pH 3,75–4,30) или частично (применяется раствор электролита с pH 1,95–3,50). Добавление к гидродисперсии ТМАС-3Н раствора электролита с pH 5,30 приводит к тому, что существует область, в которой процессы коагуляции и пептизации являются конкурирующими (мутность системы не изменяется). Получено, что после добавления к этой ГМК раствора электролита с pH 6,80–9,10 коагуляция протекает только в одной

области даже при повышенном содержании электролита в системе; в этом случае пептизация коагулятов отсутствует.

Сравнительная оценка влияния рН раствора электролита и содержания в нем различных форм ГСА на начальную скорость коагуляции (W_n , $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и порог медленной коагуляции (γ_1 , моль/л) в первой области коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н представлена в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Влияние рН раствора электролита на $R_{m,1}$, τ , W_n и γ_1 в первой области коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н

рН	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{m,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ТМАС-3Н	τ , см^{-1}	$W_n \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	γ_1 , моль/л
1,95	100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0,007	0,640	0,16	$4,26 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,008	0,635	0,14	$4,87 \cdot 10^{-6}$
3,50	90% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,022	0,628	0,11	$1,34 \cdot 10^{-5}$
3,75	88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	0,030	0,625	0,10	$1,83 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	0,082	0,615	0,07	$5,00 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,368	0,610	0,05	$2,24 \cdot 10^{-4}$
6,80	20% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, 80% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$	0,449	0,600	0,02	$2,73 \cdot 10^{-4}$
9,10	60% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	1,492	0,598	0,01	$9,07 \cdot 10^{-4}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– применение раствора электролита с рН 1,95–3,50 приводит к протеканию коагуляционного процесса в двух областях; нами обнаружена *область частичной пептизации коагулятов*;

– при использовании раствора электролита с рН 3,75–4,30 коагуляционный процесс протекает в двух областях; однако при $0,40 < \ln R_{эл} < 0,65$ ($0,55 < R_{эл} < 1,88$) происходит *полная пептизация коагулятов*.

Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – ГСА». Зависимости $\tau = f(\ln R_{эл})$ и $pH^* = f(\ln R_{эл})$ свидетельствуют о том, что при определенном содержании форм ГСА отмечается полная или частичная пептизация коагулятов.

Сравнительная оценка влияния pH раствора электролита и содержания в нем различных форм ГСА на W_n , $см^{-1} \cdot с^{-1}$, и γ_1 , моль/л, приведена в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Влияние pH раствора электролита на $R_{м,1}$, τ , W_n и γ_1 в первой области коагуляции высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309

pH	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	$R_{м,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы Sacocell-309	τ , $см^{-1}$	$W_n \cdot 10^{-2}$, $см^{-1} \cdot с^{-1}$	γ_1 , моль/л
1,95	100% $Al(H_2O)_6^{3+}$	0,007	2,330	0,43	$4,26 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,011	2,300	0,33	$6,69 \cdot 10^{-6}$
3,50	90% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,014	2,284	0,28	$8,51 \cdot 10^{-6}$
3,75	88% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,017	2,256	0,18	$1,03 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$	0,018	2,245	0,15	$1,09 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$	0,111	2,230	0,10	$6,72 \cdot 10^{-5}$
6,80	20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$	0,165	2,204	0,13	$9,99 \cdot 10^{-5}$
9,10	60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$	1,350	2,202	0,04	$8,17 \cdot 10^{-4}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– при применении раствора электролита с pH 1,95–2,70 коагуляция протекает в двух областях; нами обнаружена *область частичной пептизации коагулятов*; пептизированные частицы *сохраняют свои размеры* на протяжении длительного времени (t увеличивается от 0,5 до 60,0 мин);

– при использовании раствора электролита с рН 3,50–4,30 коагуляционный процесс протекает в двух областях; установлено, что при $0,40 < \ln R_{эл} < 0,65$ ($0,55 < R_{эл} < 1,88$) происходит *частичная пептизация коагулятов*; однако полученные пептизированные частицы агрегируются на протяжении 60 мин, о чем свидетельствует снижение мутности системы от 2,680 до 2,368 см^{-1} , которая превышает мутность исходной ГМК ($\tau_0 = 2,200 \text{ см}^{-1}$).

Система «гидродисперсия модифицированной канифоли – катионный полиэлектролит (ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА, ППЭС)». Содержание исследуемых катионных полиэлектролитов (R) увеличивали от 0,05 до 1,60 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК марок ТМ (нейтральная гидродисперсия) и ТМВС-2Н (высокосмоляная гидродисперсия).

В системах «нейтральная гидродисперсия ТМ – катионный полиэлектролит» и «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – катионный полиэлектролит» зависимость $\tau = f(R)$ при фиксированном времени наблюдения t , равном 1, 2, 3, 4 и 5 мин, имеет экстремальный характер. При этом в исследованных диапазонах изменения R наблюдается только одна область коагуляции как для нейтральной гидродисперсии ТМ, так и для высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н.

В дисперсной системе «ГМК – катионный полиэлектролит» протекает коагуляционный процесс, причем более интенсивно в присутствии исследуемых полиэлектролитов, чем при добавлении к ГМК сульфата алюминия.

Максимальные значения τ в точках экстремума имеют различные численные значения, что, вероятно, зависит от размеров и формы образующихся коагулятов. Эффективность коагулирующего действия катионных полиэлектролитов можно оценить, выделив области таких значений R , при которых величина τ возрастает в 2 раза и более по сравнению с первоначальным значением. Эти области для исследованных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС отличаются и зависят от коллоидно-химических свойств ГМК.

По результатам полученных экспериментальных данных была построена зависимость $\tau = f(t)$ и рассчитаны значения $W_n = (d\tau / dt)_{t=1}$, по которым оценивали начальную скорость коагуляции ГМК. Установлено, что начальная скорость коагуляции

(W_n , $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) для высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н также зависит от природы используемого коагулятора. Максимальные значения W_n , равные $1,40 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, достигаются после добавления к ней полиэлектролита ПДМДААХ в количестве $R = 0,20$. Применение полиэлектролитов СА МХ ДМАПА ($R = 0,15$) и ППЭС ($R = 0,30$) уменьшает W_n до $0,94$ и $0,83 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, выявлена зависимость коагуляции ГМК катионными полиэлектролитами ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС. В исследованной области концентраций катионных полиэлектролитов ($0,05 \leq R \leq 1,60$) по коагулирующей способности они превосходят сульфат алюминия. Наиболее вероятной причиной дестабилизации ГМК катионными полиэлектролитами является не только снижение заряда частиц дисперсной фазы ГМК (нейтрализационный механизм), но и образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм).

Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется при невысоком их содержании в системе ($0,05 \leq R \leq 0,50$) и в узкой области их концентраций. При $0,40 < R < 1,60$ происходит стабилизация системы. Наиболее эффективным коагулянтом является полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ).

4.2. ВЛИЯНИЕ ФОРМ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОРОГИ МЕДЛЕННОЙ И БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Порогом медленной коагуляции ($\gamma_{m, i}$, моль/л) считали минимальное количество ионов-коагуляторов, содержащихся в растворе электролита с известным содержанием в нем ГСА и катионного полиэлектролита, добавление которых к ГМК соответствует началу коагуляционного процесса за выбранный промежуток времени

($t = 0,5$ мин). Пороги медленной коагуляции в первой и во второй областях коагуляции ГМК обозначены как $\gamma_{м,1}$ и $\gamma_{м,2}$ соответственно. Из зависимостей $\tau = f(\ln R_{эл})$ и $\tau = f(\ln R)$ определяли минимальное количество электролита или катионного полиэлектролита ($R_{м,i}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК), при котором происходило незначительное увеличение мутности системы (τ , см⁻¹). По полученным значениям $R_{м,i}$ рассчитывали $\gamma_{м,i}$.

Порогом быстрой коагуляции ($\gamma_{б,i}$, моль/л) считали такое количество ионов-коагуляторов, добавление которых к ГМК соответствует завершению коагуляционного процесса за выбранный промежуток времени ($t = 0,5$ мин). Пороги быстрой коагуляции в первой и во второй областях коагуляции ГМК обозначены нами как $\gamma_{б,1}$ и $\gamma_{б,2}$ соответственно. В первой и во второй областях быстрой коагуляции в присутствии электролита или полиэлектролита в количестве $R_{б,i}$ мутность системы (τ , см⁻¹) достигала максимальных значений. По полученным значениям $R_{б,1}$ и $R_{б,2}$ рассчитывали $\gamma_{б,1}$ и $\gamma_{б,2}$ соответственно.

4.2.1. Пороги медленной коагуляции в первой области коагуляции

Нами установлены зависимости влияния рН раствора электролита с заданным содержанием в нем форм ГСА на пороги медленной коагуляции ($\gamma_{м,1}$, моль/л) гидродисперсий ТМВС-2, ТМ, ЖМ, ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309.

Получено, что с увеличением рН раствора электролита наблюдаются две области прямолинейного возрастания $\gamma_{м,1}$. Значения $\gamma_{м,1}$ в первой области увеличиваются незначительно, а во второй области происходит резкое их повышение.

В табл. 4.10 и 4.11 приведены численные значения $R_{м,1}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК, и пороги медленной коагуляции исследуемых ГМК $\gamma_{м,1}$, моль/л. Видно, что порог медленной коагуляции для системы «ГМК – катионный полиэлектролит» выше, чем для системы «ГМК – ГСА».

Получено, что в присутствии полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС порог медленной коагуляции составляет $3,4 \cdot 10^{-5}$, $3,6 \cdot 10^{-5}$ и $6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно, а при использовании раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(OH)_6^{3+}$) – $\gamma_{м,1} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 4.10

Влияние pH раствора электролита и содержания в нем форм ГСА на $R_{м,1}$ (мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и порог медленной коагуляции ($\gamma_{м,1}$, моль/л) в первой области коагуляции ГМК

pH	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	Значения параметров для исследуемых 0,02%-ных ГМК											
		ТМВС-2Н		ТМВС-2		ТМ		Sacocell-309		ЖМ		ТМАС-3Н	
		$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$	$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$	$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$	$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$	$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$	$R_{м,1}$	$\gamma_{м,1}$
1,95	100% $Al(H_2O)_6^{3+}$	0,036	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,008	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,012	$7,3 \cdot 10^{-6}$	0,007	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,006	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,007	$4,3 \cdot 10^{-6}$
2,70	95% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,049	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,023	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,061	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,011	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,007	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,008	$4,9 \cdot 10^{-6}$
3,50	90% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,055	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,027	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,082	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,014	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,022	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,022	$1,3 \cdot 10^{-5}$
3,75	88% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,067	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,041	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,100	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,017	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,082	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,030	$1,8 \cdot 10^{-5}$
4,30	85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 5% $Al(H_2O)_4(OH)^+$	0,149	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,049	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,165	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,018	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,111	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,082	$5,0 \cdot 10^{-5}$
5,30	10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)^+$, 10% $Al(H_2O)_3(OH)_0$	0,246	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,082	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,200	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,111	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,183	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,368	$2,2 \cdot 10^{-4}$
6,80	20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 80% $Al(H_2O)_3(OH)_0$	0,368	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,449	$2,6 \cdot 10^{-4}$	2,718	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,165	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,368	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,449	$2,7 \cdot 10^{-4}$
9,10	60% $Al(H_2O)_3(OH)_0$, 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$	2,225	$1,2 \cdot 10^{-3}$	9,974	$5,7 \cdot 10^{-3}$	4,953	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,350	$8,2 \cdot 10^{-4}$	0,606	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,492	$9,1 \cdot 10^{-4}$

**Пороги медленной коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н
в зависимости от вида катионного полиэлектролита**

Вид катионного полиэлектролита	Порог медленной коагуляции $\gamma_{м, 1}$, моль/л, при фиксированном времени наблюдения t , мин				
	1	2	3	4	5
ПДМДААХ	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
СА МХ ДМАПА	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
ППЭС	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– порог медленной коагуляции для системы «ГМК – катионный полиэлектролит» значительно выше, чем для системы «ГМК – ГСА»; установлено, что после добавления к ГМК катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС порог медленной коагуляции составляет $3,4 \cdot 10^{-5}$, $3,6 \cdot 10^{-5}$ и $6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно, а после добавления раствора электролита с рН 1,95 – $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

– $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ не оказывают коагулирующего действия, поэтому процесс медленной коагуляции замедляется и начинает протекать при повышенных значениях $R_{м, 1}$ и $\gamma_{м, 1}$, возрастающих от 0,01 до 9,97 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и от $3,65 \cdot 10^{-6}$ до $5,77 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно;

– снижению $R_{м, 1}$ и $\gamma_{м, 1}$ способствует увеличение содержания в системе $Al(H_2O)_6^{3+}$ и $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$; эта тенденция является характерной для всех исследованных ГМК, что находится в соответствии с правилом Шульце – Гарди;

– характерной особенностью для высокосмоляных ГМК является то, что во всей изученной области рН растворов добавляемых электролитов, отличающихся содержанием форм ГСА, пороги медленной коагуляции в 1,5–2,5 раза ниже по сравнению с порогам медленной коагуляции нейтральных ГМК.

4.2.2. Пороги быстрой коагуляции в первой области коагуляции

В табл. 4.12 и 4.13 представлены значения $R_{б, 1}$ (мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и пороги быстрой коагуляции ($\gamma_{б, 1}$, моль/л) исследуемых ГМК в присутствии различных форм ГСА и катионных полиэлектролитов.

Таблица 4.12

Влияние pH раствора электролита и содержания в нем форм ГСА на $R_{6,1}$ (мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и порог быстрой коагуляции ($\gamma_{6,1}$, моль/л) в первой области коагуляции ГМК

pH	Содержание форм ГСА в растворе электролита, %	Значения параметров для исследуемых 0,02%-ных ГМК											
		ТМВС-2Н		ТМВС-2		ТМ		Sacosell-309		ЖМ		ТМАС-3Н	
		$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$	$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$	$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$	$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$	$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$	$R_{6,1}$	$\gamma_{6,1}$
1,95	100% $Al(H_2O)_6^{3+}$	0,060	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,140	$8,2 \cdot 10^{-5}$	0,025	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,050	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,052	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,040	$2,4 \cdot 10^{-5}$
2,70	95% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,102	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,156	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,082	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,062	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,081	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,083	$5,0 \cdot 10^{-5}$
3,50	90% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,200	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,182	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,135	$7,8 \cdot 10^{-5}$	0,071	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,173	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,221	$1,3 \cdot 10^{-4}$
3,75	88% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 12% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	0,220	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,223	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,165	$9,6 \cdot 10^{-5}$	0,080	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,224	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,272	$1,6 \cdot 10^{-4}$
4,30	85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$	0,551	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,370	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,223	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,102	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,300	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,553	$3,4 \cdot 10^{-4}$
5,30	10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$	0,610	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,742	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,368	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,650	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,372	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,824	$4,5 \cdot 10^{-4}$
6,80	20% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, 80% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$	2,220	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,224	$7,1 \cdot 10^{-4}$	54,60	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1,820	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,000	$6,1 \cdot 10^{-4}$	4,063	$2,5 \cdot 10^{-3}$
9,10	60% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, 40% $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$	90,00	$5,0 \cdot 10^{-2}$	90,01	$5,4 \cdot 10^{-2}$	90,02	$5,5 \cdot 10^{-2}$	22,18	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,652	$1,0 \cdot 10^{-3}$	33,11	$2,0 \cdot 10^{-2}$

**Пороги быстрой коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н
в зависимости от вида катионного полиэлектролита**

Вид катионного полиэлектролита	Порог быстрой коагуляции $\gamma_{6,1}$, моль/л, при фиксированном времени наблюдения t , мин				
	1	2	3	4	5
ПДМДААХ	$10,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
СА МХ ДМАПА	$11,6 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
ППЭС	$17,0 \cdot 10^{-5}$	$15,4 \cdot 10^{-5}$	$12,8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$

Получено, что для системы «ГМК – катионный полиэлектролит» порог быстрой коагуляции выше, чем для системы «ГМК – ГСА». После добавления к ГМК катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС порог быстрой коагуляции составляет $10,2 \cdot 10^{-5}$, $11,6 \cdot 10^{-5}$ и $17,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно, а после добавления раствора электролита с рН 1,95 – $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– в первой области быстрой коагуляции исследуемых ГМК, когда используется электролит с рН 1,95 (содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), численные значения $R_{6,1}$ и $\gamma_{6,1}$ зависят от коллоидно-химических свойств ГМК и составляют соответственно 0,06 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $2,10 \cdot 10^{-5}$ моль/л для гидродисперсии ТМВС-2Н, 0,14 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $8,17 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ТМВС-2, 0,03 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $1,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ТМ, 0,05 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $3,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л для Sacocell-309, 0,05 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $3,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ЖМ, 0,04 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и $2,43 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ТМАС-3Н;

– снижение зарядов ионов-коагуляторов, когда в исследуемой системе присутствуют $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ вместо $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, увеличивает $R_{6,1}$ до 22,18–90,00 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и повышает $\gamma_{6,1}$ от $1,34 \cdot 10^{-2}$ до $5,53 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

– $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ не оказывают коагулирующего действия, поэтому процесс коагуляции ГМК замедляется и протекает только при повышенных значениях $R_{6,1}$ и $\gamma_{6,1}$, возрастающих от 0,05 до 22,18 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и от $3,04 \cdot 10^{-5}$ до $1,34 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно;

– снижению $R_{6,1}$ и $\gamma_{6,1}$ способствует увеличение содержания в системе $Al(H_2O)_6^{3+}$ и $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$; эта тенденция является характерной для всех исследованных ГМК, что находится в соответствии с правилом Шульце – Гарди;

– характерной особенностью для высокосмоляных ГМК является то, что во всей изученной области рН растворов добавляемых электролитов, отличающихся содержанием форм ГСА, в первой области коагуляции пороги быстрой коагуляции в 1,8–3,0 раза ниже по сравнению с порогами быстрой коагуляции нейтральных ГМК.

4.2.3. Пороги медленной коагуляции во второй области коагуляции

В табл. 4.14 приведены численные значения $R_{m,2}$ (мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и пороги медленной коагуляции ($\gamma_{m,2}$, моль/л) во второй области коагуляции ГМК.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– снижение зарядов ионов-коагуляторов, когда в дисперсную систему вводятся $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ вместо $Al(H_2O)_6^{3+}$, приводит к увеличению $R_{m,2}$ от 1,21–1,51 до 6,45–22,68 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и повышению $\gamma_{m,2}$ от $7,03 \cdot 10^{-4}$ до $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

– $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ не оказывают коагулирующего действия, поэтому процесс медленной коагуляции замедляется и начинает протекать при повышенных значениях $R_{m,2}$ и $\gamma_{m,2}$, которые возрастают от 1,51 до 22,68 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК и от $7,03 \cdot 10^{-4}$ до $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно;

– снижению $R_{m,2}$ и $\gamma_{m,2}$ способствует увеличение содержания в системе $Al(H_2O)_6^{3+}$ и $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$; эта тенденция является характерной для всех исследованных ГМК, что находится в соответствии с правилом Шульце – Гарди;

– характерной особенностью для высокосмоляных ГМК является то, что во всей изученной области рН растворов добавляемых электролитов, которые отличаются содержанием форм ГСА, во второй области коагуляции пороги медленной коагуляции в 1,4–2,3 раза ниже по сравнению с порогами медленной коагуляции нейтральных ГМК.

4.2.4. Пороги быстрой коагуляции во второй области коагуляции

В табл. 4.15 представлено влияние рН раствора электролита и содержания в нем форм ГСА на значения $R_{6,2}$ (мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и пороги быстрой коагуляции ($\gamma_{6,2}$, моль/л) исследуемых ГМК, отличающихся коллоидно-химическими свойствами.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– вторая область коагуляции существует для систем «ГМК – ГСА», полученных после добавления к нейтральным гидродисперсиям ТМ и ЖМ и высокосмоляным гидродисперсиям ТМВС-2Н и ТМАС-3Н раствора электролита с рН 1,95–6,80; для нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 и высокосмоляной гидродисперсии Sa-socell-309 вторая область коагуляции существует в том случае, когда используется раствор электролита с рН 3,50–6,80 и рН 1,95–4,30 соответственно;

– характерной особенностью коагуляции высокосмоляных ГМК является то, что во всей изученной области рН растворов добавляемых электролитов пороги быстрой коагуляции в 1,8–3,0 раза ниже по сравнению с порогами коагуляции нейтральных ГМК.

4.3. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Система «гидродисперсия модифицированной канифоли – гидроксосоединения алюминия ($Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$)». Зависимости $W = f(\ln R_{эл})$ при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин и заданном содержании форм ГСА в растворе электролита, добавляемого к ГМК и регулируемого повышением рН его раствора от 1,95 до 9,10, получены для нейтральных гидродисперсий ТМ, ТМВС-2 и ЖМ и высокосмоляных гидродисперсий ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sa-socell-309.

Установлено, что вид кривых $W = f(\ln R_{эл})$ для исследуемых ГМК при использовании конкретной формы иона-коагулятора является идентичным. Однако численные значения W и $R_{эл}$, при которых протекает коагуляция в первой и во второй областях и происходит пептизация коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции, зависят от структуры частиц дисперсной фазы и коллоидно-химических свойств исследуемых ГМК. При этом на характер протекающих коллоидно-химических взаимодействий в изучаемых системах заметное влияние, по нашему мнению, оказывают структура ядра и адсорбционного слоя частицы дисперсной фазы ГМК, а также количество ионов-стабилизаторов и степень адсорбционной насыщенности таких частиц.

Нами впервые обнаружено, что на зависимостях $W = f(\ln R_{эл})$ наблюдается чередование двух областей коагуляции после добавления к ГМК растворов электролита с рН 1,95–5,30 и области пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции.

Значения $W = 0$ свидетельствуют об агрегативной устойчивости пептизированных частиц. Установлено, что чем больше интервал значений $\ln R_{эл}$, при которых $W = 0$, тем выше их устойчивость. Следует отметить, что для нейтральных гидродисперсий ТМВС-2, ТМ и ЖМ характерна повышенная скорость быстрой коагуляции по сравнению с высокосмоляными гидродисперсиями ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309. Это связано, вероятно, с дополнительным фактором стабилизации этих дисперсных систем благодаря введению в структуру высокосмоляных ГМК казеината аммония $\text{HONH}_3\text{-R}^{\text{IV}}\text{-COO}^-$.

Исследования показали, что в некоторых случаях вторая область коагуляции не достигается даже при повышенном содержании электролита в дисперсной системе, когда $R_{эл} = 148,41$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК. Особенно ярко это проявляется при добавлении к ГМК раствора электролита с рН 6,80 и 9,10.

Показано, что процесс коагуляции исследуемых ГМК сопровождается агрегированием коагулюмов с образованием коагулятов в первой области коагуляции и агрегированием пептизированных частиц с образованием коагулятов во второй области коагуляции.

Однако в литературе отсутствуют данные о кинетике коагуляции ГМК и времени «половинной» коагуляции $t_{1/2}$ в первой области коагуляции в зависимости от содержания в системе форм ГСА. Для определения $t_{1/2}$ были получены закономерности $t / t_{1/2} = f(t)$ и

$1 / N_{\Sigma} = f(t)$ в зависимости от рН раствора добавляемого электролита и, следовательно, содержания в нем форм ГСА. По котангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей $t / t_{1/2} = f(t)$ определяли $t_{1/2}$. Скорость агрегирования коагулюмов в первой области коагуляции характеризовали величиной $1 / N_{\Sigma}$.

В табл. 4.16 представлены значения $t_{1/2}$ для исследуемых 0,02%-ных ГМК после добавления к ним растворов электролита с рН 1,95–9,10.

Таблица 4.16

Влияние рН раствора электролита на $t_{1/2}$

рН	Время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$, с					
	ТМ	ТМВС-2	ЖМ	ТМВС-2Н	ТМАС-3Н	Sacocell-309
1,95	6,0	22,8	30,2	30,0	17,2	26,0
2,70	6,6	23,0	31,6	32,3	19,6	27,0
3,50	7,4	23,6	35,6	38,5	21,6	28,7
3,75	7,6	24,8	37,0	40,0	23,6	29,5
4,30	11,8	27,0	39,0	40,5	26,4	30,6
5,30	27,4	29,6	54,6	41,1	37,0	31,6
6,80	80,0	50,0	92,2	48,4	62,6	37,0
9,10	100,0	160,0	260,8	64,1	157,8	55,6

Из табл. 4.16 видно, что повышение рН раствора электролита от 1,95 до 9,10 способствует увеличению $t_{1/2}$, что свидетельствует о снижении степени агрегирования коагулюмов.

Установлено, что в области критических значений ξ -потенциала коагулюмов наблюдается линейная зависимость обратной концентрации агрегатов $1 / N_{\Sigma}$ от времени t . Полученные нами зависимости $1 / N_{\Sigma} = f(t)$ отвечают теории М. Смолуховского [195]. Вместе с тем вдали от области быстрой коагуляции (при определенном содержании в дисперсной системе форм ГСА) наблюдаются отклонения от предсказываемой теорией М. Смолуховского кинетики процесса коагуляции, который на поздней стадии замедляется; это, по представлениям Г. А. Мартынова [196] и на наш взгляд, может быть объяснено установлением равновесия между процессами коагуляции и пептизации.

Для электролитов, способных к перезарядке поверхности частиц дисперсной фазы ГМК, коагуляция имеет место при содержании электролита ($R_{\sigma, 1}$) в дисперсной системе, соответствующем

порогу быстрой коагуляции. По мере увеличения содержания электролита в дисперсной системе происходит уменьшение численного значения ξ -потенциала коагулюмов, и, когда его значение становится ниже критического ($\xi_{кр}$), начинается коагуляция ГМК. Этому отвечает *первый порог медленной коагуляции* ($R_{м,1}$). Дальнейшее увеличение содержания в системе электролита приводит к падению электрокинетического 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.

Установлено, что при быстром введении в ГМК электролита в количестве, достаточном для перезарядки поверхности частиц дисперсной фазы, коагуляция вообще не происходит. Это вызывает появление *второй зоны устойчивости коагулятов*, когда, во-первых, сохраняется первоначальный средний диаметр частиц дисперсной фазы ($d = d_0$), равный 180 нм для ТМВС-2Н и 216 нм для Sacocell-309, и, во-вторых, скорость коагуляции равна нулю ($W = 0$). Эта зона соответствует области существования гидродисперсий с положительно заряженными частицами, называемыми нами «пептизированными».

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 дисперсной системы; появляются *второй порог медленной коагуляции* и вторая зона коагуляции ГМК с четко выраженной областью быстрой коагуляции, характеризуемые величинами $R_{м,2}$ и $R_{б,2}$. В этом случае ξ -потенциал коагулюмов приближается к изоэлектрическому состоянию, что приводит к их агрегированию и последующему образованию коагулятов, находящихся сначала во взвешенном состоянии, а затем подвергающихся седиментации, образуя разновеликие и крупнодисперсные осадки.

Полученные нами данные могут быть объяснены с позиций современной теории коагуляции гидрофобных золь электролитами (теория ДЛФО), развитой Б. В. Дерягиным при участии Л. Д. Ландау и позже, независимо, в работах голландских физикохимиков Фервея и Овербека. Согласно теории ДЛФО, вблизи порога коагуляции ГМК электролитами абсолютная величина ξ -потенциала

независимо от знака заряда коллоидных частиц оказывается сниженной примерно до 30 мВ.

Добавление электролита к ГМК приводит к сжатию двойного электрического слоя и, соответственно, сужению области действия сил электростатического отталкивания. Вследствие этого возрастает роль межмолекулярного притяжения и дестабилизирующего влияния броуновского движения частиц. В итоге введение электролита в ГМК вызывает потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы; падение устойчивости выражено тем более резко, чем сильнее поджаты двойные электрические слои, т. е. чем выше содержание электролита в дисперсной системе.

Для слабозаряженных частиц дисперсной фазы ГМК критическое значение содержания электролита зависит от величины заряда противоионов. Такая ситуация возникает, когда электролит вызывает перезарядку поверхности частиц; поэтому при определенном содержании электролита в системе происходит нейтрализация заряда частиц дисперсной фазы ГМК, которая уменьшает φ_0 - или φ_d -потенциал. В этом случае протекает *нейтрализационная коагуляция*.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– характер и скорость коагуляционного процесса зависят от содержания в системе форм ГСА;

– впервые нами обнаружена область пептизации коагулятов;

– в области существования устойчивых пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулюмов, образовавшихся в первой области коагуляции исследуемых ГМК, скорость коагуляции $W = 0$.

Система «гидродисперсия модифицированной канифоли – катионный полиэлектролит (ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА, ППЭС)». Коагулирующее действие полиэлектролитов проявляется в нейтрализации отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы ГМК (нейтрализационный механизм) и образовании между ними мостичных связей через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм). Чем больше размеры макромолекулы катионного полиэлектролита и степень ее разветвленности, тем в большей степени проявляется мостичный механизм.

Поэтому в процессе коагуляции ГМК под действием катионного полиэлектролита сразу же образуются коагуляты, содержащие один или несколько макроионов полиэлектролита и несколько

частиц гидродисперсии. Такие коагуляты взаимодействуют друг с другом с образованием более крупных агломератов. Последние седиментируют под действием гравитационных сил с образованием осадков. Последующее добавление в систему избыточного количества катионного полиэлектролита не приводит к пептизации осадка, поэтому на графиках $\tau = f(R)$ наблюдается только одна область коагуляции.

Исследования проводили в два этапа.

На первом этапе изучали влияние содержания ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС в исследуемой системе на изменение ее оптической плотности D (табл. 4.17).

Таблица 4.17

Изменение D в зависимости от t и содержания в системе катионных полиэлектролитов (R , мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК)

R	Значения D в установленный момент времени t , мин							
	1	5	10	15	20	30	40	60
Система «ГМК – ПДМДААХ»								
0	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076
0,10	0,097	0,264	0,356	0,465	0,580	0,680	0,855	1,230
0,15	0,110	0,478	0,486	0,660	0,956	1,185	1,325	1,450
0,20	0,104	0,315	0,327	0,487	0,625	0,850	0,980	1,250
0,25	0,095	0,143	0,310	0,387	0,415	0,647	0,836	1,000
0,30	0,093	0,133	0,275	0,215	0,285	0,445	0,358	0,420
0,35	0,091	0,125	0,215	0,180	0,235	0,286	0,300	0,335
0,40	0,089	0,118	0,178	0,135	0,155	0,184	0,210	0,256
0,45	0,087	0,097	0,115	0,125	0,134	0,147	0,154	0,165
0,50	0,087	0,088	0,093	0,097	0,100	0,110	0,117	0,134
Система «ГМК – СА МХ ДМАПА»								
0	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076
0,10	0,120	0,255	0,346	0,454	0,576	0,670	0,685	0,785
0,15	0,150	0,326	0,453	0,652	0,789	0,850	0,990	0,994
0,20	0,125	0,256	0,321	0,467	0,586	0,675	0,690	0,790
0,25	0,933	0,135	0,258	0,355	0,290	0,360	0,400	0,410
0,30	0,850	0,110	0,134	0,200	0,234	0,288	0,315	0,340
0,35	0,087	0,097	0,100	0,115	0,125	0,145	0,155	0,174
0,40	0,087	0,090	0,097	0,100	0,107	0,124	0,145	0,157
0,45	0,087	0,088	0,092	0,094	0,096	0,097	0,099	0,100
0,50	0,087	0,087	0,088	0,090	0,093	0,095	0,097	0,098

R	Значения D в установленный момент времени t, мин							
	1	5	10	15	20	30	40	60
Система «ГМК – ППЭС»								
0	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076
0,10	0,105	0,128	0,145	0,187	0,215	0,356	0,410	0,435
0,15	0,115	0,245	0,367	0,234	0,335	0,436	0,570	0,790
0,20	0,121	0,295	0,410	0,457	0,500	0,590	0,680	0,975
0,25	0,158	0,391	0,478	0,515	0,625	0,782	0,935	1,125
0,30	0,146	0,278	0,335	0,435	0,545	0,580	0,670	0,940
0,35	0,138	0,235	0,287	0,325	0,365	0,420	0,520	0,760
0,40	0,135	0,155	0,215	0,280	0,300	0,320	0,430	0,535
0,45	0,130	0,135	0,146	0,165	0,180	0,190	0,215	0,330
0,50	0,130	0,132	0,138	0,140	0,155	0,165	0,190	0,210

Значения D определяли турбидиметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны $\lambda = 540$ нм и ширине кюветы $L = 0,506 \cdot 10^{-2}$ м.

Получено, что быстрая коагуляция происходит при $R_{\text{опт}} = 0,15$ для СА МХ ДМАПА, $R_{\text{опт}} = 0,20$ для ПДМДААХ и $R_{\text{опт}} = 0,30$ для ППЭС. Ранее нами было установлено, что для сульфата алюминия $R_{\text{опт}} = 1,43$. Это свидетельствует о том, что коагулирующая способность исследуемых катионных полиэлектролитов выше, чем у сульфата алюминия.

На втором этапе по зависимости $t / t_{1/2} = f(t)$ определяли время «половинной» коагуляции ($t_{1/2}$, мин) при $R_{\text{опт}}$, $R_1 < R_{\text{опт}}$ и $R_2 > R_{\text{опт}}$. Для исследуемых катионных полиэлектролитов значения $R_{\text{опт}}$ указаны выше, а значения R_1 и R_2 были одинаковыми и составляли $R_1 = 0,10$ и $R_2 = 0,35$.

Получено, что сильноосновный полиэлектролит ПДМДААХ в количестве $R = 0,20$ увеличивает скорость коагуляции W до максимального значения, достигающего $1,42 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Сильноосновный полиэлектролит СА МХ ДМАПА при $R = 0,15$ снижает W до $0,93 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а использование слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС при $R = 0,30$ приводит к дальнейшему уменьшению W до $0,82 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Установлено, что при $R_{\text{опт}}$ для исследуемых дисперсных систем значения $t_{1/2}$ составляют 15,3 с для СА МХ ДМАПА, 20,0 с для ПДМДААХ и 32,0 с для ППЭС. В то же время при коагуляции ГМК сульфатом алюминия $t_{1/2} = 38,5$ с.

Найдено, что применение ППЭС приводит к тому, что $t_{1/2} = 26,4$ с при $R_1 = 0,10$ и $t_{1/2} = 38,0$ с при $R_2 = 0,35$.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что коагулирующая способность катионных полиэлектролитов значительно выше, чем у сульфата алюминия и уменьшается в ряду СА МХ ДМАПА > ПДМДААХ > ППЭС.

Таким образом, кинетические параметры процесса коагуляции ГМК зависят от природы катионного полиэлектролита и степени его полимеризации. Установлено, что время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$ уменьшается при повышении молекулярной массы катионного полиэлектролита. Получено, что для слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС (ММ 10^4 у. е.) $t_{1/2} = 32,0$ с, а для сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ (ММ $4 \cdot 10^4$ у. е.) и СА МХ ДМАПА (ММ 10^6 у. е.) $t_{1/2}$ составляет 20,0 и 15,3 с соответственно. Коагулирующая способность исследуемых катионных полиэлектролитов выше, чем у сульфата алюминия.

4.4. СТЕПЕНЬ АГРЕГИРОВАНИЯ КОАГУЛЮМОВ И РАЗМЕРЫ КОАГУЛЯТОВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ В ПЕРВОЙ ОБЛАСТИ БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Степень агрегирования коагулюмов характеризовали величиной m , показывающей, какое количество коагулюмов агрегируется и образует коагулят определенного размера. Величину m определяли по методике, основанной на теории М. Смолуховского [190] и позволяющей количественно оценить не только кинетику процесса агрегирования коагулюмов, но и их размеры.

Процесс агрегирования коагулюмов при быстрой коагуляции исследуемых ГМК изучали следующим образом. Сначала в исходную 0,02%-ную ГМК дозировали 0,5%-ные растворы электролита, отличающиеся содержанием в них 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 $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. При содержании электролита в дисперсной системе, равном $R_{6,1}$

и $R_{6,2}$, коагуляционный процесс протекал в первой и во второй областях быстрой коагуляции соответственно. После этого для системы «ГМК – ГСА» измеряли оптическую плотность D при постоянной длине волны ($\lambda = 440$ нм) на протяжении 60 мин в выбранные моменты времени t_i . Полученные данные и математические расчеты, проведенные по стандартной методике [190], позволили нам установить следующие соотношения между D и средним диаметром коагулятов d , нм:

– для системы «нейтральная гидродисперсия ТМ – ГСА»

$$d = 233,8 + 33,2 \lg D; \quad (4.5)$$

– для системы «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – ГСА»

$$d = 237,4 + 33,2 \lg D; \quad (4.6)$$

– для системы «нейтральная гидродисперсия ЖМ – ГСА»

$$d = 227,2 + 33,2 \lg D; \quad (4.7)$$

– для системы «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА»

$$d = 227,1 + 33,2 \lg D; \quad (4.8)$$

– для системы «высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н – ГСА»

$$d = 221,9 + 33,2 \lg D; \quad (4.9)$$

– для системы «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – ГСА»

$$d = 268,5 + 33,2 \lg D. \quad (4.10)$$

На основании формул (4.5)–(4.10) были рассчитаны значения средних диаметров коагулятов d в каждый выбранный момент времени t_i . Если размер коагулята не превышал 200 нм, то нами был использован турбидиметрический метод. Если его размер был больше 200 нм, то применяли растровый электронный микроскоп LEOL JSM-5610 LV (фирма-производитель JEOL Ltd (Япония)).

По полученным значениям d при быстрой коагуляции ГМК рассчитывали относительное содержание частиц N и $t / t_{1/2}$ в конкретный момент времени t_i , мин, по следующим формулам:

$$N = \frac{d_0^3}{100d^3}, \quad (4.11)$$

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{100}{N-1}. \quad (4.12)$$

При определении d_0 на фотоэлектроколориметре КФК-2 сначала измеряли D для 0,02%-ных исходных ГМК при различных длинах волн λ (ширина кюветы $L = 5 \cdot 10^{-6}$ м) с целью установления зависимостей $\lg D = \lg K - \alpha \lg \lambda$. После этого графическим методом определяли, что, например, для высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н $\lg K = -0,25$ и $\alpha = 1,89$. Затем по калибровочной кривой $\alpha = f(d)$ [195] находили d_0 . Получено, что $d_0 = 190$ нм для ТМ, $d_0 = 175$ нм для ТМВС-2, $d_0 = 196$ нм для ЖМ, $d_0 = 180$ нм для ТМВС-2Н, $d_0 = 185$ нм для ТМАС-3Н и $d_0 = 216$ нм для Sacocell-309.

Система «нейтральная гидродисперсия ТМ – ГСА». Получены кинетические зависимости $N_i = f(t)$ при быстрой коагуляции гидродисперсии ТМ. В табл. 4.18 представлены данные по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{\max} .

Установлено, что коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными. Они получены агрегированием от 2 до 25 коагулюмов (N_2-N_{25}) при использовании электролита с рН 1,95. Повышение рН раствора электролита от 1,95 до 2,70–9,10 позволяет уменьшить N_i до 24 (рН 2,70), 23 (рН 3,50), 21 (рН 3,75), 19 (рН 4,30), 17 (рН 5,30), 15 (рН 6,80) и 13 (рН 9,10).

Таблица 4.18

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{\max} при коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМ

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , мин	3,0	3,1	3,2	4,3	5,7	12,0	40,0	100,0
	N_{\max} , %	14,81	14,67	14,55	14,34	14,12	14,08	14,00	13,88
$m = 3$	t_1 , мин	6,2	6,4	9,3	9,4	12,0	30,0	80,0	120,0
	N_{\max} , %	6,25	6,21	6,18	6,15	6,00	5,76	5,45	5,00
$m = 4$	t_1 , мин	10,0	11,5	12,4	16,5	20,0	40,0	100,0	150,0
	N_{\max} , %	3,42	3,23	3,12	3,08	3,00	2,56	2,43	2,13
$m = 5$	t_1 , мин	13,0	14,4	15,2	17,7	29,0	40,0	112,0	200,0
	N_{\max} , %	3,17	2,76	2,54	2,23	2,10	2,00	1,95	1,76

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при pH раствора электролита							
		pH 1,95	pH 2,70	pH 3,50	pH 3,75	pH 4,30	pH 5,30	pH 6,80	pH 9,10
$m = 6$	t_1 , МИН	14,0	19,0	20,7	23,5	30,0	40,0	128,0	240,0
	N_{\max} , %	1,50	1,23	1,12	1,01	0,98	0,95	0,78	0,36
$m = 7$	t_1 , МИН	21,0	23,0	24,0	26,0	33,0	42,0	145,0	300,0
	N_{\max} , %	1,08	1,04	1,02	1,00	0,97	0,95	0,76	0,26
$m = 8$	t_1 , МИН	22,0	24,0	26,0	29,0	35,0	50,0	160,0	320,0
	N_{\max} , %	0,84	0,75	0,56	0,44	0,32	0,27	0,22	0,12
$m = 9$	t_1 , МИН	23,0	30,0	32,0	34,0	50,7	52,0	168,0	375,0
	N_{\max} , %	0,69	0,65	0,45	0,38	0,24	0,22	0,13	0,07
$m = 10$	t_1 , МИН	33,3	34,5	35,0	36,0	53,0	55,0	176,0	360,0
	N_{\max} , %	0,55	0,43	0,37	0,34	0,20	0,15	0,11	0,02
$m = 11$	t_1 , МИН	34,0	36,0	37,0	39,0	56,0	58,0	192,0	390,0
	N_{\max} , %	0,45	0,42	0,33	0,30	0,18	0,12	0,08	0,01
$m = 12$	t_1 , МИН	36,5	38,5	44,0	60,0	71,0	75,0	200,0	440,0
	N_{\max} , %	0,40	0,38	0,31	0,25	0,15	0,09	0,05	0,02
$m = 13$	t_1 , МИН	37,0	42,0	56,0	68,0	92,0	140,0	300,0	500,0
	N_{\max} , %	0,36	0,32	0,28	0,19	0,12	0,07	0,03	0,01
$m = 14$	t_1 , МИН	40,0	48,0	62,0	84,0	130,0	185,0	375,0	–
	N_{\max} , %	0,32	0,27	0,24	0,15	0,11	0,05	0,02	–
$m = 15$	t_1 , МИН	45,0	34,0	73,0	112,0	154,0	200,0	430,0	–
	N_{\max} , %	0,28	0,25	0,21	0,13	0,07	0,03	0,01	–
$m = 16$	t_1 , МИН	48,0	62,0	93,0	132,0	163,0	260,0	–	–
	N_{\max} , %	0,22	0,19	0,16	0,11	0,05	0,02	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	54,0	84,0	120,0	148,0	175,0	310,0	–	–
	N_{\max} , %	0,18	0,15	0,13	0,09	0,03	0,01	–	–
$m = 18$	t_1 , МИН	73,0	111,0	135,0	154,0	200,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,16	0,12	0,08	0,05	0,02	–	–	–
$m = 19$	t_1 , МИН	96,0	123,0	143,0	175,0	260,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,13	0,11	0,07	0,03	0,01	–	–	–
$m = 20$	t_1 , МИН	108,0	135,0	164,0	195,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,10	0,09	0,05	0,02	–	–	–	–
$m = 21$	t_1 , МИН	120,0	143,0	170,0	204,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,08	0,05	0,03	0,01	–	–	–	–
$m = 22$	t_1 , МИН	135,0	160,0	180,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,06	0,03	0,02	–	–	–	–	–
$m = 23$	t_1 , МИН	150,0	170,0	185,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,04	0,02	0,01	–	–	–	–	–
$m = 24$	t_1 , МИН	160,0	178,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 25$	t_1 , МИН	165,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–

В исследуемой системе присутствуют коагуляты различных порядков, в частности N_2-N_{25} (рН 1,95), N_2-N_{24} (рН 2,70), N_2-N_{23} (рН 3,50), N_2-N_{21} (рН 3,75), N_2-N_{19} (рН 4,30), N_2-N_{17} (рН 5,30), N_2-N_{15} (рН 6,80) и N_2-N_{13} (рН 9,10).

Установлено, что увеличение продолжительности t коагуляционного процесса до 35–37 мин приводит к образованию крупнодисперсных коагулятов со степенью агрегирования N_{11} (рН 3,50) и N_8 (рН 5,30). Их размер достигает 3250–4370 нм (рН 3,50) и 900–1900 нм (рН 5,30).

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– степень агрегирования коагулюмов m находится в диапазоне 13–25 при использовании раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) и уменьшается до 8–12 при повышении рН раствора электролита до 5,30 (содержит 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$);

– непептизирующиеся коагуляты имеют размеры 3800–4700 нм;

– пептизация коагулятов протекает при содержании в системе электролита в количестве $0,45 \leq R_{эл} \leq 0,67$ (рН 3,50), $0,50 \leq R_{эл} \leq 0,82$ (рН 3,75), $0,56 \leq R_{эл} \leq 0,91$ (рН 4,30) и $0,67 \leq R_{эл} \leq 1,11$ (рН 5,30), когда система имеет рН* 5,6–5,9 и их размер не превышает 2450 нм.

Система «нейтральная гидродисперсия ТМВС-2 – ГСА».

Установленные кинетические зависимости $N_i = f(t)$ позволили получить данные (табл. 4.19) по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{max} .

Таблица 4.19

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{max} при коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , мин	12,0	12,2	12,4	12,7	13,8	14,0	30,0	80,0
	N_{max} , %	14,80	14,54	14,52	14,32	14,23	14,00	13,72	12,56
$m = 3$	t_1 , мин	20,0	20,1	26,7	30,0	30,2	30,3	50,0	100,0
	N_{max} , %	6,20	5,98	5,78	5,64	5,62	5,60	5,45	5,34
$m = 4$	t_1 , мин	30,0	36,0	40,0	43,0	44,5	45,7	70,0	108,0
	N_{max} , %	3,42	3,22	3,18	3,12	3,00	2,80	2,34	2,20
$m = 5$	t_1 , мин	50,0	52,5	54,6	57,0	59,0	64,0	89,0	113,0
	N_{max} , %	2,18	2,07	2,04	1,95	1,56	1,23	1,10	0,90

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 6$	t_1 , МИН	50,2	54,5	56,0	60,0	70,0	78,0	90,0	128,0
	N_{\max} , %	1,50	1,43	1,23	1,00	0,98	0,84	0,62	0,34
$m = 7$	t_1 , МИН	56,0	60,0	60,0	63,0	74,0	80,0	96,0	144,0
	N_{\max} , %	1,08	1,02	0,97	0,94	0,76	0,65	0,23	0,16
$m = 8$	t_1 , МИН	61,0	62,0	65,0	70,0	75,0	84,5	106,0	160,0
	N_{\max} , %	0,76	0,65	0,62	0,34	0,26	0,22	0,12	0,05
$m = 9$	t_1 , МИН	68,0	69,0	70,0	72,0	84,0	90,0	112,0	176,0
	N_{\max} , %	0,60	0,56	0,55	0,45	0,34	0,29	0,08	0,03
$m = 10$	t_1 , МИН	74,0	75,0	76,0	77,0	89,0	95,0	120,0	178,0
	N_{\max} , %	0,48	0,44	0,37	0,32	0,30	0,26	0,07	0,02
$m = 11$	t_1 , МИН	77,0	78,0	82,0	85,0	93,0	99,0	130,0	179,0
	N_{\max} , %	0,38	0,35	0,30	0,26	0,22	0,20	0,05	0,01
$m = 12$	t_1 , МИН	80,0	86,0	104,0	117,0	120,0	136,0	154,0	–
	N_{\max} , %	0,32	0,29	0,24	0,18	0,12	0,07	0,03	–
$m = 13$	t_1 , МИН	83,0	92,0	106,0	121,0	135,0	170,0	173,0	–
	N_{\max} , %	0,24	0,20	0,16	0,11	0,07	0,03	0,01	–
$m = 14$	t_1 , МИН	88,0	98,0	118,0	126,0	157,0	167,0	–	–
	N_{\max} , %	0,16	0,12	0,08	0,05	0,03	0,01	–	–
$m = 15$	t_1 , МИН	92,0	105,0	131,0	146,0	161,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,09	0,06	0,04	0,02	0,01	–	–	–
$m = 16$	t_1 , МИН	96,0	117,0	140,0	153,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,05	0,04	0,02	0,01	–	–	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	100,0	137,0	148,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,03	0,02	0,01	–	–	–	–	–
$m = 18$	t_1 , МИН	121,0	142,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 19$	t_1 , МИН	135,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–
$m = 20$	t_1 , МИН	–	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	–	–	–	–	–	–	–	–

Обнаружено, что коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными. Степень агрегирования увеличивается от 2 до 19 (N_2 – N_{19}) при использовании электролита с рН 1,95. Повышение рН раствора электролита уменьшает N_i до 18 (рН 2,70), 17 (рН 3,50), 16 (рН 3,75), 15 (рН 4,30), 14 (рН 5,30), 13 (рН 6,80) и 11 (рН 9,10). Коагуляты имеют размер 3240–4000 нм при использовании раствора электролита с рН 1,95. Их размер снижается до 2270–3780 нм

(рН 2,70), 1500–1900 нм (рН 3,50), 1470–1820 нм (рН 3,75), 1350–1700 нм (рН 4,30), 875–1400 нм (рН 5,30), 530–780 нм (рН 6,80) и 435–600 нм (рН 9,10). Поэтому они пептизируются частично (используется раствор электролита с рН 5,30–6,80) или не пептизируются совсем (применяется раствор электролита с рН 1,95–4,30).

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– степень агрегирования коагулюмов m находится в диапазоне 19–23 при использовании раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) и уменьшается до 5–8 при повышении рН раствора электролита до 5,30 (содержит 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$);

– непептизирующиеся коагуляты имеют размер в пределах 3240–4000 нм;

– размер коагулятов уменьшается до 875–2270 нм при использовании раствора электролита с рН 2,70–6,80 в количестве $1,65 \leq R_{эл} \leq 2,46$ (рН 2,70) и $2,72 \leq R_{эл} \leq 4,95$ (рН 6,80); однако такие коагуляты пептизируются частично.

Система «нейтральная гидродисперсия ЖМ – ГСА». Установленные кинетические зависимости $N_i = f(t)$ позволили получить данные (табл. 4.20) по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{max} .

Таблица 4.20

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{max} при коагуляции нейтральной гидродисперсии ЖМ

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , мин	15,9	16,6	18,7	19,5	20,5	28,7	48,0	137,0
	N_{max} , %	14,81	14,70	14,61	14,54	14,51	14,44	14,31	14,11
$m = 3$	t_1 , мин	26,0	27,0	31,0	32,0	34,0	47,0	80,0	228,0
	N_{max} , %	6,25	6,22	6,10	6,00	5,94	5,67	5,54	5,00
$m = 4$	t_1 , мин	39,0	41,0	46,0	48,0	51,0	71,0	121,0	343,0
	N_{max} , %	3,42	3,40	3,32	3,25	3,12	3,05	2,39	2,20
$m = 5$	t_1 , мин	66,0	69,0	78,0	81,0	85,0	119,0	202,0	571,0
	N_{max} , %	3,17	2,20	2,10	1,97	1,20	1,05	0,88	0,68
$m = 6$	t_1 , мин	66,0	69,0	78,0	81,0	85,0	120,0	202,0	573,0
	N_{max} , %	1,50	1,47	1,55	1,53	1,33	1,24	1,05	0,36

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 7$	t_1 , МИН	77,0	80,0	91,0	94,0	99,0	139,0	236,0	667,0
	N_{\max} , %	1,08	1,02	1,00	0,79	0,62	0,58	0,45	0,26
$m = 8$	t_1 , МИН	81,0	85,0	96,0	99,0	105,0	147,0	248,0	704,0
	N_{\max} , %	0,84	0,75	0,61	0,55	0,43	0,28	0,20	0,12
$m = 9$	t_1 , МИН	90,0	94,0	106,0	111,0	117,0	163,0	276,0	782,0
	N_{\max} , %	0,69	0,64	0,57	0,46	0,38	0,20	0,10	0,07
$m = 10$	t_1 , МИН	98,0	102,0	115,0	120,0	126,0	163,0	279,0	786,0
	N_{\max} , %	0,55	0,45	0,34	0,24	0,19	0,10	0,06	0,04
$m = 11$	t_1 , МИН	120,0	120,0	122,0	125,0	131,0	184,0	311,0	881,0
	N_{\max} , %	0,45	0,44	0,41	0,33	0,23	0,17	0,30	0,02
$m = 12$	t_1 , МИН	123,0	125,0	128,0	164,0	232,0	225,0	420,0	915,0
	N_{\max} , %	0,39	0,37	0,36	0,30	0,21	0,14	0,03	0,01
$m = 13$	t_1 , МИН	126,0	134,0	150,0	220,0	290,0	350,0	580,0	–
	N_{\max} , %	0,36	0,35	0,31	0,28	0,17	0,11	0,02	–
$m = 14$	t_1 , МИН	130,0	143,0	168,0	240,0	330,0	400,0	630,0	–
	N_{\max} , %	0,35	0,32	0,29	0,25	0,14	0,08	0,01	–
$m = 15$	t_1 , МИН	135,0	164,0	184,0	290,0	360,0	490,0	–	–
	N_{\max} , %	0,30	0,28	0,26	0,22	0,08	0,04	–	–
$m = 16$	t_1 , МИН	143,0	172,0	240,0	310,0	410,0	580,0	–	–
	N_{\max} , %	0,24	0,22	0,20	0,15	0,05	0,02	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	165,0	200,0	280,0	365,0	520,0	650,0	–	–
	N_{\max} , %	0,21	0,16	0,13	0,09	0,03	0,01	–	–
$m = 18$	t_1 , МИН	180,0	260,0	340,0	400,0	570,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,19	0,14	0,10	0,05	0,01	–	–	–
$m = 19$	t_1 , МИН	240,0	310,0	360,0	480,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,15	0,12	0,05	0,03	–	–	–	–
$m = 20$	t_1 , МИН	300,0	330,0	400,0	512,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,13	0,08	0,03	0,01	–	–	–	–
$m = 21$	t_1 , МИН	320,0	375,0	465,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,09	0,05	0,01	–	–	–	–	–
$m = 22$	t_1 , МИН	350,0	410,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,07	0,03	–	–	–	–	–	–
$m = 23$	t_1 , МИН	380,0	430,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,05	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 24$	t_1 , МИН	405,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,03	–	–	–	–	–	–	–
$m = 25$	t_1 , МИН	420,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– степень агрегирования коагулюмов m находится в диапазоне 8–15 при использовании раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) и уменьшается до 5–10 при повышении рН раствора электролита до 5,30;

– коагуляты, имеющие размер 1570–3000 нм, пептизируются только частично; частичная пептизация коагулятов протекает при содержании в системе электролита в количестве $0,61 \leq R_{эл} \leq 1,65$ (рН 1,95), $0,67 \leq R_{эл} \leq 1,80$ (рН 2,70) и $0,69 \leq R_{эл} \leq 2,46$ (рН 3,50), когда система имеет рН* 5,3–5,6.

Система «высокосмоляная гидродисперсия ТМВС-2Н – ГСА». Установленные кинетические зависимости $N_i = f(t)$ для гидродисперсии ТМВС-2Н позволили получить данные (табл. 4.21) по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{max} .

Таблица 4.21

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{max} при коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , МИН	15,4	16,9	17,3	23,0	23,0	23,0	29,9	30,0
	N_{max} , %	14,81	14,56	14,32	14,12	14,04	13,87	13,23	12,12
$m = 3$	t_1 , МИН	30,0	34,0	35,8	37,2	38,4	41,1	50,0	60,0
	N_{max} , %	6,25	6,22	6,12	6,02	5,78	5,34	5,03	4,67
$m = 4$	t_1 , МИН	46,0	48,0	57,0	60,0	63,0	66,0	80,0	90,0
	N_{max} , %	3,45	3,23	3,12	3,00	2,56	2,23	2,22	2,19
$m = 5$	t_1 , МИН	61,0	64,0	77,0	80,0	81,0	82,0	100,0	128,0
	N_{max} , %	2,19	2,12	1,98	1,56	1,45	1,33	1,18	1,12
$m = 6$	t_1 , МИН	76,5	80,0	96,0	100,0	101,2	102,8	121,0	160,0
	N_{max} , %	1,52	1,45	1,34	1,23	1,12	1,05	1,00	0,96
$m = 7$	t_1 , МИН	91,0	97,0	115,0	120,0	121,0	123,0	125,0	192,0
	N_{max} , %	1,12	1,10	1,08	1,05	1,04	1,02	0,87	0,76
$m = 8$	t_1 , МИН	92,5	104,0	121,0	122,0	125,0	127,0	130,0	200,0
	N_{max} , %	0,87	0,85	0,84	0,82	0,80	0,78	0,75	0,72
$m = 9$	t_1 , МИН	93,8	106,0	124,0	126,0	129,0	133,0	135,0	203,0
	N_{max} , %	0,72	0,70	0,69	0,67	0,65	0,63	0,30	0,10
$m = 10$	t_1 , МИН	95,0	108,0	125,0	130,0	137,0	142,0	145,0	207,0
	N_{max} , %	0,48	0,46	0,43	0,42	0,39	0,27	0,00	0,02
$m = 11$	t_1 , МИН	97,2	110,0	126,0	137,0	141,0	153,0	155,0	211,0
	N_{max} , %	0,38	0,32	0,29	0,25	0,18	0,09	0,03	0,01

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 12$	t_1 , МИН	100,0	112,0	128,0	135,0	148,0	160,0	196,0	–
	N_{\max} , %	0,25	0,23	0,21	0,16	0,11	0,05	0,01	–
$m = 13$	t_1 , МИН	104,0	114,0	129,0	138,0	150,0	175,0	–	–
	N_{\max} , %	0,14	0,11	0,09	0,07	0,03	0,01	–	–
$m = 14$	t_1 , МИН	110,0	118,0	130,0	143,0	163,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,08	0,06	0,05	0,03	0,01	–	–	–
$m = 15$	t_1 , МИН	115,0	122,0	135,0	152,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,05	0,04	0,02	0,01	–	–	–	–
$m = 16$	t_1 , МИН	118,0	128,0	140,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,03	0,02	0,01	–	–	–	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	121,0	136,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 18$	t_1 , МИН	130,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–
$m = 19$	t_1 , МИН	–	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	–	–	–	–	–	–	–	–

Определено, что коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными. Они получены агрегированием от 2 до 18 коагулюмов (N_2-N_{18}) при использовании электролита с рН 1,95. Повышение рН раствора электролита от 1,95 до 2,70–9,10 позволяет уменьшить N_i до 17 (рН 2,70), 16 (рН 3,50), 15 (рН 3,75), 14 (рН 4,30), 13 (рН 5,30), 12 (рН 6,80) и 11 (рН 9,10). При этом в системе присутствуют коагуляты следующих порядков: N_2-N_{18} (рН 1,95), N_2-N_{17} (рН 2,70), N_2-N_{16} (рН 3,50), N_2-N_{15} (рН 3,75), N_2-N_{14} (рН 4,30), N_2-N_{13} (рН 5,30), N_2-N_{12} (рН 6,80) и N_2-N_{11} (рН 9,10).

Исследования позволили сделать следующие выводы:

- коагуляты размером 1350–1800 нм пептизируются частично;
- размер пептизирующихся коагулятов находится в пределах 900–1300 нм в том случае, когда используется раствор электролита с рН 3,75–5,30 (содержит не менее 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и 12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и не более 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ и 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$);

- частичная пептизация коагулятов протекает после введения в систему электролита в количестве $0,16 \leq R_{\text{эл}} \leq 0,45$ (рН 1,95), $0,27 \leq R_{\text{эл}} \leq 0,49$ (рН 2,70) и $0,45 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,00$ (рН 3,50), когда дисперсная

система имеет рН* 6,5–7,2 и размер коагулятов находится в пределах 900–1800 нм при степени агрегирования коагулюмов $5 \leq m \leq 16$;

– полная пептизация коагулятов протекает после введения в систему электролита в количестве $0,61 \leq R_{эл} \leq 1,49$ (рН 3,75), $1,35 \leq R_{эл} \leq 2,23$ (рН 4,30) и $1,49 \leq R_{эл} \leq 5,47$ (рН 5,30), когда система имеет рН* 6,5–7,2 и размер коагулятов не превышает 1620 нм при степени агрегирования коагулюмов $m \leq 9$.

Система «высокомолекулярная гидродисперсия ТМАС-3Н – ГСА». Установленные кинетические зависимости $N_i = f(t)$ позволили получить данные (табл. 4.22) по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{max} .

Таблица 4.22

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{max} при коагуляции высокомолекулярной гидродисперсии ТМАС-3Н

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , мин	9,0	10,3	11,4	12,4	12,5	13,9	32,9	83,0
	N_{max} , %	14,81	14,80	13,70	13,30	12,60	12,30	11,50	9,40
$m = 3$	t_1 , мин	15,1	17,2	18,9	20,7	23,2	32,0	54,0	138,0
	N_{max} , %	6,25	6,13	6,08	6,00	5,88	5,76	5,68	5,61
$m = 4$	t_1 , мин	22,0	25,0	28,0	31,0	34,0	48,0	82,0	207,0
	N_{max} , %	3,45	3,34	3,23	3,21	3,10	2,98	2,65	2,20
$m = 5$	t_1 , мин	37,0	43,0	47,0	51,0	57,0	81,0	137,0	346,0
	N_{max} , %	2,19	2,12	2,07	2,02	1,97	1,65	1,12	0,90
$m = 6$	t_1 , мин	38,0	43,0	49,0	53,0	58,0	83,0	139,0	347,0
	N_{max} , %	1,52	1,23	1,12	1,00	0,88	0,56	0,45	0,34
$m = 7$	t_1 , мин	44,0	50,0	55,0	60,0	67,0	94,0	160,0	404,0
	N_{max} , %	1,12	1,08	0,99	0,78	0,64	0,56	0,32	0,16
$m = 8$	t_1 , мин	46,0	52,0	58,0	63,0	71,0	99,0	169,0	426,0
	N_{max} , %	0,87	0,76	0,64	0,60	0,54	0,45	0,25	0,05
$m = 9$	t_1 , мин	51,0	58,0	64,0	70,0	79,0	111,0	187,0	473,0
	N_{max} , %	0,68	0,64	0,62	0,56	0,52	0,35	0,22	0,03
$m = 10$	t_1 , мин	55,0	63,0	70,0	76,0	85,0	120,0	203,0	512,0
	N_{max} , %	0,48	0,35	0,30	0,24	0,18	0,15	0,10	0,02
$m = 11$	t_1 , мин	58,0	66,0	73,0	79,0	89,2	125,0	211,0	533,0
	N_{max} , %	0,38	0,31	0,25	0,18	0,16	0,13	0,08	0,01
$m = 12$	t_1 , мин	60,0	73,0	84,0	92,0	104,0	130,0	230,0	–
	N_{max} , %	0,33	0,31	0,27	0,25	0,15	0,08	0,03	–

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 13$	t_1 , МИН	61,0	80,0	90,0	100,0	118,0	136,0	240,0	–
	N_{\max} , %	0,28	0,25	0,22	0,19	0,12	0,05	0,01	–
$m = 14$	t_1 , МИН	62,0	89,0	95,0	109,0	140,0	152,0	–	–
	N_{\max} , %	0,18	0,16	0,14	0,11	0,07	0,03	–	–
$m = 15$	t_1 , МИН	64,0	83,0	103,0	114,0	126,0	180,0	–	–
	N_{\max} , %	0,12	0,10	0,07	0,05	0,03	0,01	–	–
$m = 16$	t_1 , МИН	78,0	96,0	108,0	120,0	133,0	–	–	–
	N_{\max} , %	0,08	0,07	0,05	0,03	0,01	–	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	90,0	100,0	113,0	126,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,06	0,05	0,04	0,01	–	–	–	–
$m = 18$	t_1 , МИН	96,0	109,0	120,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,04	0,03	0,02	–	–	–	–	–
$m = 19$	t_1 , МИН	102,0	114,0	126,0	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,03	0,02	0,01	–	–	–	–	–
$m = 20$	t_1 , МИН	110,0	120,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 21$	t_1 , МИН	116,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–
$m = 22$	t_1 , МИН	–	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	–	–	–	–	–	–	–	–

Коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными. Они получены агрегированием от 2 до 21 коагулюма (N_2 – N_{21}) при использовании электролита с рН 1,95.

Повышение рН раствора электролита от 1,95 до 2,70–9,10 позволяет уменьшить N_i до 20 (рН 2,70), 19 (рН 3,50), 17 (рН 3,75), 16 (рН 4,30), 15 (рН 5,30), 13 (рН 6,80) и 11 (рН 9,10).

Установлено, что при использовании раствора электролита с рН 1,95 коагуляты имеют размер 1130–1810 нм. Повышение рН раствора электролита снижает размеры коагулятов до 1000–1400 нм (рН 2,70), 600–1080 нм (рН 3,50), 260–490 нм (рН 3,75), 260–1200 нм (рН 4,30), 200–350 нм (рН 5,30), 265–440 нм (рН 6,80) и 220–350 нм (рН 9,10).

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– степень агрегирования коагулюмов m находится в диапазоне 6–10 при использовании раствора электролита с рН 1,95 и уменьшается до 2–6 при повышении рН раствора электролита до 5,30;

– в результате агрегирования коагулюмов образовавшиеся коагуляты представляют собой «частицы», начиная от N_2 и заканчивая N_{18} (рН 1,95), N_{17} (рН 2,70), N_{16} (рН 3,50), N_{15} (рН 3,75), N_{14} (рН 4,30), N_{13} (рН 5,30), N_{12} (рН 6,80) и N_{11} (рН 9,10);

– коагуляты размером 1130–1810 нм пептизируются только частично;

– размер полностью пептизирующихся коагулятов находится в пределах 260–1200 нм в том случае, если для коагуляции используется раствор электролита с рН 3,75–4,30 (содержит 85–88% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10–12% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и не более 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) в количестве $1,00 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,82$ (рН 3,75) и $1,22 \leq R_{\text{эл}} \leq 1,88$ (рН 4,30).

Система «высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309 – ГСА». Установленные кинетические зависимости $N_i = f(t)$ позволили получить данные (табл. 4.23) по влиянию рН раствора электролита на t_1 и N_{max} .

Таблица 4.23

Влияние рН раствора электролита на t_1 и N_{max} при коагуляции высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 2$	t_1 , мин	12,4	12,7	14,2	15,0	16,0	17,0	20,0	30,0
	N_{max} , %	14,81	14,76	14,62	14,52	14,41	14,30	14,28	14,18
$m = 3$	t_1 , мин	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	40,0	60,0
	N_{max} , %	6,18	6,12	6,05	6,00	5,94	5,24	5,23	4,44
$m = 4$	t_1 , мин	38,0	39,0	43,0	46,0	50,0	52,0	60,0	90,0
	N_{max} , %	3,45	3,40	3,36	3,24	3,14	3,05	3,00	2,94
$m = 5$	t_1 , мин	50,0	50,5	51,6	52,8	53,7	57,0	89,0	111,0
	N_{max} , %	2,19	2,18	2,00	1,95	1,64	1,52	1,29	1,19
$m = 6$	t_1 , мин	52,0	54,0	55,0	57,0	58,0	61,0	100,0	139,0
	N_{max} , %	1,45	1,36	1,21	1,15	1,02	0,93	0,67	0,52
$m = 7$	t_1 , мин	54,0	55,0	59,0	60,0	61,0	68,0	104,0	166,0
	N_{max} , %	0,95	0,72	0,58	0,41	0,33	0,27	0,22	0,12
$m = 8$	t_1 , мин	59,0	62,0	63,0	64,0	66,0	70,05	108,0	169,0
	N_{max} , %	0,70	0,64	0,52	0,33	0,22	0,21	0,15	0,11

Степень агрегирования коагулюмов	Параметр	Значения параметров t_1 и N_{\max} при рН раствора электролита							
		рН 1,95	рН 2,70	рН 3,50	рН 3,75	рН 4,30	рН 5,30	рН 6,80	рН 9,10
$m = 9$	t_1 , МИН	62,0	65,0	66,0	67,0	70,0	74,0	111,0	172,0
	N_{\max} , %	0,50	0,46	0,40	0,25	0,13	0,12	0,05	0,04
$m = 10$	t_1 , МИН	65,0	68,0	74,0	74,0	75,0	77,0	112,0	177,0
	N_{\max} , %	0,38	0,27	0,25	0,23	0,16	0,08	0,05	0,03
$m = 11$	t_1 , МИН	67,0	70,7	76,0	77,0	78,0	79,0	112,0	180,0
	N_{\max} , %	0,25	0,20	0,16	0,12	0,10	0,06	0,04	0,01
$m = 12$	t_1 , МИН	92,0	96,0	114,0	122,0	135,0	142,0	160,0	–
	N_{\max} , %	0,15	0,10	0,08	0,07	0,03	0,02	0,01	–
$m = 13$	t_1 , МИН	110,0	130,0	142,0	148,0	164,0	169,0	–	–
	N_{\max} , %	0,09	0,05	0,04	0,03	0,01	0,01	–	–
$m = 14$	t_1 , МИН	148,0	152,0	158,0	160,0	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,04	0,03	0,01	0,01	–	–	–	–
$m = 15$	t_1 , МИН	150,0	156,0	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
$m = 16$	t_1 , МИН	163,0	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	0,01	–	–	–	–	–	–	–
$m = 17$	t_1 , МИН	–	–	–	–	–	–	–	–
	N_{\max} , %	–	–	–	–	–	–	–	–

Установлено, что повышение рН раствора электролита от 1,95 до 2,70–9,10 уменьшает размер коагулятов до 15 (рН 2,70), 14 (рН 3,50–3,75), 13 (рН 4,30–5,30), 12 (рН 6,80) и 11 (рН 9,10). При этом в системе присутствуют коагуляты N_2 – N_{16} (рН 1,95), N_2 – N_{15} (рН 2,70), N_2 – N_{14} (рН 3,50–3,75), N_2 – N_{13} (рН 4,30–5,30), N_2 – N_{12} (рН 6,80) и N_2 – N_{11} (рН 9,10).

Получено, что после введения в гидродисперсию Sacocell-309 раствора электролита с рН 1,95–5,30 уменьшается содержание коагулюмов N_1 за счет их агрегирования. Поэтому в системе присутствуют разновеликие коагуляты, начиная от N_2 (14,30–14,81%), N_3 (5,24–6,18%), N_4 (3,05–3,45%), N_5 (1,52–2,19%), N_6 (0,93–1,45%), N_7 (0,27–0,95%) и заканчивая N_8 (0,21–0,70%). Однако в системе имеются более крупные коагуляты N_9 (0,12–0,50%), N_{10} (0,08–0,38%),

N_{11} (0,06–0,25%), N_{12} (0,02–0,15%), N_{13} (0,01–0,09%), N_{14} (0,01–0,04%) и N_{15} (0,01%). Процесс коагуляции завершается при $t = 163$ мин (рН 1,95) и $t = 169$ мин (рН 5,30). Коагуляты являются крупнодисперсными; их размер увеличивается от 1000–1600 нм (рН 1,95) до 4200–5000 нм (рН 5,30).

Результаты, полученные на электронном микроскопе ЭМ-125, подтверждают целесообразность управления степенью агрегирования коагулюмов за счет целенаправленного изменения содержания форм ГСА в системе ($R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК). Установлено, что в исходной гидродисперсии Sacocell-309 содержатся частицы дисперсной фазы размером $d_0 = 216$ нм. После добавления к ней раствора электролита с рН 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$) в количестве $R_{эл} = 0,14$ начинается коагуляция, она продолжается при увеличении $R_{эл}$ до 0,16 и завершается в первой области коагуляции, когда $R_{эл} = 0,18$. Однако последующее дополнительное введение в систему раствора электролита с рН 1,95 в количестве $R_{эл, доп} = 0,04$ (суммарное содержание электролита составляет $R_{эл} = 0,18 + 0,04 = 0,22$) способствует пептизации коагулятов. Дальнейшее увеличение содержания электролита от 0,22 до 2,50 приводит к возобновлению коагуляции, что свидетельствует о существовании второй области коагуляции с образованием разноразмерных и крупнодисперсных коагулятов.

Исследования позволили сделать следующие выводы:

– коагуляты, имеющие $5 \leq m \leq 9$ и размер 1000–2000 нм, полностью пептизируются; для их образования необходимо использовать раствор электролита с рН 1,95–2,70 (содержит не менее 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и не более 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) в количестве $0,22 \leq R_{эл} \leq 1,22$ (рН 1,95) и $0,37 \leq R_{эл} \leq 1,28$ (рН 2,70);

– при повышении рН раствора электролита от 2,70 до 5,30 образуются коагуляты размером 1600–5000 нм; степень агрегирования коагулюмов увеличивается от 6–9 до 21–25, поэтому такие коагуляты не пептизируются.

Система «гидродисперсия модифицированной канифоли – катионный полиэлектролит (ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА, ППЭС)». Зависимости изменения относительного содержания «частиц» различного порядка (N_2, N_3, \dots, N_{11}) во времени ($t / t_{1/2}, t$) позволили получить данные (табл. 4.24) по влиянию исследуемых катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС на t_0 и $N_{m, max}$.

Установлено, что коагулирующая способность различных полиэлектролитов влияет на степень агрегирования коагулюмов и размер агломератов. Отличие заключается в кинетике быстрой коагуляции и во времени t_6 , при котором в исследуемой системе «ГМК – катионный полиэлектролит» образуются укрупненные агломераты в максимальном количестве $N_{m, \max}$, начиная от «частиц» второго $N_{2, \max}$ и заканчивая «частицами» от одиннадцатого $N_{11, \max}$ до восемнадцатого порядка $N_{18, \max}$.

Таблица 4.24

Влияние СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС на t_6 и $N_{m, \max}$

Степень агрегирования коагулюмов	СА МХ ДМАПА		ПДМДААХ		ППЭС	
	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %	t_6 , мин	$N_{m, \max}$, %
$m = 2$	8,54	14,68	9,00	14,76	12,01	14,77
$m = 3$	12,00	6,06	20,00	6,25	30,00	6,20
$m = 4$	20,00	3,42	30,00	3,46	40,17	3,48
$m = 5$	30,00	2,21	40,10	2,19	50,12	2,22
$m = 6$	30,14	1,45	46,15	1,53	52,85	1,45
$m = 7$	40,00	1,10	47,05	1,04	56,76	1,02
$m = 8$	50,00	0,85	48,00	0,80	58,08	0,65
$m = 9$	50,49	0,65	49,60	0,60	60,72	0,45
$m = 10$	50,64	0,49	51,20	0,48	62,04	0,30
$m = 11$	50,80	0,35	60,00	0,35	63,36	0,28
$m = 12$	52,65	0,24	62,10	0,26	65,00	0,21
$m = 13$	54,76	0,18	63,76	0,16	66,14	0,11
$m = 14$	56,83	0,12	64,75	0,08	67,10	0,05
$m = 15$	57,80	0,08	66,00	0,06	68,00	0,03
$m = 16$	59,10	0,03	68,00	0,03	70,00	0,01
$m = 17$	59,45	0,01	69,50	0,01	75,00	–
$m = 18$	60,00	–	70,00	–	80,00	–

Таким образом, степень агрегирования коагулюмов и размеры образовавшихся из них коагулятов зависят от молекулярной массы и степени разветвленности сильноосновных (СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ) и слабоосновных (ППЭС) катионных полиэлектролитов, а также от их содержания (R) в системе «ГМК – катионный полиэлектролит». При быстрой коагуляции ГМК в присутствии СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС степень агрегирования коагулюмов m составляет 18, 17 и 16 соответственно. Образовавшиеся агломераты являются разновеликими и крупнодисперсными.

4.5. ОСОБЕННОСТИ КОАГУЛЯЦИИ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.5.1. Особенности образования коагулятов в первой и во второй областях коагуляции.

Пептизация коагулятов

Коагуляция нейтральных ГМК (табл. 4.25) и высокосмоляных ГМК (табл. 4.26) протекает в двух областях при строго определенном содержании электролита ($R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и pH^* дисперсной системы. Скорость коагуляции W зависит от коллоидно-химических свойств ГМК и $R_{эл}$.

Нами впервые обнаружено, что после завершения коагуляционного процесса в первой области коагуляции ГМК при последующем добавлении в систему электролита $R_{эл}$ протекает пептизация коагулятов. При определенных условиях пептизация происходит полностью или частично.

О протекании процесса полной пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК, свидетельствуют два основных факта.

Во-первых, размеры пептизированных частиц $d_{п}$ максимально приближаются к размерам частиц дисперсной фазы исходной ГМК d_0 , т. е. выполняется условие $d_{п} \approx d_0$.

И, во-вторых, для пептизированных частиц коагуляционный процесс отсутствует и $W = 0$ при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин. Однако условия образования и свойства коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК и способных полностью пептизироваться при последующем введении в систему электролита с заданным содержанием в нем ГСА, существенно отличаются для исследуемых нейтральных и высокосмоляных ГМК.

О протекании частичной пептизации коагулятов свидетельствуют следующие факты.

Во-первых, в начальный момент времени, когда $t = 0,5$ мин, $d_{п} \approx d_0$ и $W = 0$, а при $t > 0,5$ мин может происходить заметное агрегирование пептизированных частиц, в результате чего $d_{п} > d_0$ и $W > 0$.

Особенности коагуляции нейтральных ГМК и пептизации коагулянтов в зависимости от pH раствора электролита и содержания его в дисперсной системе ($R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК)

pH раствора электролита	Процессы, протекающие в системе	Диапазон изменения параметров			
		$R_{эл}$	pH* (снижение)	при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин $W \cdot 10^{-2}$, $см^{-1} \cdot с^{-1}$ (снижение)	$d_{ср}$, нм (повышение)
Система «ГМ – ГСА»					
3,50	Коагуляция (первая область)	От 0,14 до 0,37	От 6,5 до 6,0	От 0,76 до 0,12	От 220 до 510
	Пептизация коагулянтов (частичная)	От 0,38 до 0,44	От 5,9 до 5,6	От 0,04 до 0	От 190 до 250
3,75	Коагуляция (вторая область)	От 1,65 до 9,53	От 5,5 до 4,0	От 2,70 до 0,07	От 600 до 1000
	Коагуляция (первая область)	От 0,17 до 0,39	От 6,5 до 6,0	От 0,70 до 0,03	От 270 до 460
	Пептизация коагулянтов (полная)	От 0,40 до 0,50	От 5,9 до 5,6	0	190
4,30	Коагуляция (вторая область)	От 1,68 до 12,20	От 5,5 до 4,0	От 1,32 до 0,10	От 415 до 700
	Коагуляция (первая область)	От 0,22 до 0,45	От 6,5 до 6,0	От 0,62 до 0,02	От 220 до 320
	Пептизация коагулянтов (частичная)	От 0,46 до 0,55	От 5,9 до 5,6	От 0,25 до 0	От 190 до 250
5,30	Коагуляция (вторая область)	От 1,82 до 14,90	От 5,5 до 4,0	От 0,62 до 0,02	От 220 до 320
	Коагуляция (первая область)	От 0,37 до 0,55	От 6,5 до 6,0	От 0,45 до 0,01	От 220 до 290
	Пептизация коагулянтов (частичная)	От 0,56 до 0,67	От 5,9 до 5,6	От 0,07 до 0	От 190 до 240
	Коагуляция (вторая область)	От 2,01 до 16,40	От 5,5 до 5,3	От 0,45 до 0,01	От 220 до 290
Система «ГМВС-2 – ГСА»					
5,30	Коагуляция (первая область)	От 0,74 до 1,39	От 7,4 до 7,1	От 4,63 до 0,10	От 1210 до 1630
	Пептизация коагулянтов (частичная)	От 1,40 до 1,65	От 7,0 до 6,3	От 3,2 до 0	От 580 до 850
6,80	Коагуляция (вторая область)	От 4,48 до 12,18	От 6,2 до 4,6	От 4,02 до 0,32	От 760 до 1210
	Коагуляция (первая область)	От 1,22 до 2,23	От 7,2 до 7,1	От 1,12 до 0,21	От 530 до 780
	Пептизация коагулянтов (частичная)	От 2,24 до 2,72	От 7,0 до 6,9	От 0,10 до 0	От 175 до 610
	Коагуляция (вторая область)	От 7,39 до 20,09	6,8	От 1,10 до 0,19	От 530 до 780

Таблица 4.26

Особенности коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н и пептизации коагулятов в зависимости от рН раствора электролита и содержания его в системе ($R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК)

рН раствора электролита	Процессы, протекающие в системе	Диапазон изменения параметров			
		$R_{эл}$	рН* (снижение)	при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин $W \cdot 10^{-2}$, $см^{-1} \cdot с^{-1}$ (снижение)	$d_{ср}$, нм (повышение)
1,95	Коагуляция (первая область)	От 0,06 до 0,13	От 7,5 до 7,3	От 0,95 до 0,05	От 350 до 730
	Пептизация коагулятов (частичная)	От 0,14 до 0,16	От 7,2 до 6,5	От 0,48 до 0	От 260 до 440
	Коагуляция (вторая область)	От 2,01 до 8,17	От 6,4 до 5,0	От 1,70 до 0,06	От 500 до 995
2,70	Коагуляция (первая область)	От 0,10 до 0,17	От 7,5 до 7,3	От 0,80 до 0,03	От 330 до 520
	Пептизация коагулятов (частичная)	От 0,18 до 0,27	От 7,2 до 6,5	От 0,27 до 0	От 240 до 375
	Коагуляция (вторая область)	От 2,72 до 9,03	От 6,4 до 5,0	От 1,40 до 0,04	От 450 до 900
3,50	Коагуляция (первая область)	От 0,20 до 0,37	От 7,5 до 7,3	От 0,63 до 0,02	От 220 до 425
	Пептизация коагулятов (частичная)	От 0,38 до 0,45	От 7,2 до 6,5	От 0,22 до 0	От 180 до 400
	Коагуляция (вторая область)	От 3,00 до 12,18	От 6,4 до 5,0	От 0,63 до 0,02	От 220 до 425
3,75	Коагуляция (первая область)	От 0,22 до 0,39	От 7,5 до 7,3	От 0,50 до 0,01	От 215 до 363
	Пептизация коагулятов (частичная)	От 0,40 до 1,61	От 7,2 до 6,5	От 0,13 до 0,02	От 180 до 250
	Коагуляция (вторая область)	От 3,32 до 13,46	От 6,4 до 5,0	От 0,50 до 0,01	От 215 до 363
4,30	Коагуляция (первая область)	От 0,55 до 0,90	От 7,5 до 7,3	От 0,39 до 0,01	От 210 до 350
	Пептизация коагулятов (полная)	От 0,91 до 1,35	От 7,2 до 6,5	0	180
	Коагуляция (вторая область)	От 3,67 до 21,60	От 6,4 до 5,0	От 0,39 до 0,01	От 210 до 350
5,30	Коагуляция (первая область)	От 0,61 до 1,00	От 7,5 до 7,3	От 0,13 до 0,01	От 205 до 300
	Пептизация коагулятов (полная)	От 1,01 до 1,49	От 7,2 до 6,5	0	180
	Коагуляция (вторая область)	От 4,48 до 31,20	От 6,4 до 5,5	От 0,13 до 0,01	От 205 до 330
6,80	Коагуляция (первая область)	От 2,22 до 3,67	От 7,5 до 7,3	От 0,08 до 0,01	От 260 до 375
	Пептизация коагулятов (частичная)	От 3,68 до 9,03	От 7,2 до 6,9	От 0,01 до 0	От 180 до 220
	Коагуляция (вторая область)	От 24,50 до 48,40	6,8	От 0,08 до 0,01	От 300 до 430
9,10	Коагуляция (первая область)	От 90,00 до 148,40	От 8,3 до 8,5	От 0,06 до 0,01	От 240 до 300
	Пептизация коагулятов		Отсутствует		
	Коагуляция (вторая область)		Отсутствует		

Во-вторых, возможен вариант, когда при $t = 0,5$ мин размер пептизированных частиц незначительно превышает размер частиц дисперсной фазы исходной ГМК, т. е. $d_{п} > d_0$ и $W = 0$, а при $t > 0,5$ мин происходит агрегирование пептизированных частиц; однако размеры агломератов значительно меньше размеров коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях коагуляции ГМК.

Таким образом, при коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК образуются коагуляты, отличающиеся степенью агрегирования, размером и способностью пептизироваться.

4.5.2. Влияние гидроксосоединений алюминия и катионных полиэлектролитов и рН системы на характер протекания процессов коагуляции и пептизации

В табл. 4.27 представлены данные, демонстрирующие влияние электролита ($R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и рН его раствора на рН* системы «ГМК – ГСА» в первой и во второй областях коагуляции, а также при пептизации коагулятов. Выделенные значения относятся к полной пептизации коагулятов, а невыделенные значения – к частичной пептизации коагулятов.

Установлено, что в результате полной пептизации коагулятов образуются пептизированные частицы, размеры которых максимально приближаются к размеру частиц дисперсной фазы исходной ГМК; они характеризуются высокой агрегативной устойчивостью.

После частичной пептизации коагулятов полученные пептизированные частицы обладают средней или низкой агрегативной устойчивостью, что приводит к их агрегированию.

Однако в системе «ГМК – катионный полиэлектролит» коагуляционный процесс протекает в только одной области. Образовавшиеся коагуляты являются разновеликими и крупнодисперсными, поэтому они седиментируют, образуя непептизирующиеся осадки (см. табл. 4.28 на с. 255).

Управление процессом коагуляции нейтральных (ТМ, ТМВС-2 и ЖМ) и высокосмоляных (ТМВС-2Н, ТМАС-3Н и Sacocell-309) ГМК позволяет получать пептизирующиеся коагуляты.

Таблица 4.27

Влияние содержания электролита и pH его раствора на характер протекания процессов коагуляции и пептизации в системе «ГМК – ГСА»

Вид ГМК	pH раствора электролита	Процессы, протекающие в системе				pH* дисперсной системы		
		$R_{эл}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК				Коагуляция (первая область)	Пептизация коагулятов	Коагуляция (вторая область)
		Коагуляция (первая область)	Пептизация коагулятов	Коагуляция (вторая область)	Коагуляция (первая область)			
ТМ	3,50	0,14–0,37	0,38–0,44	1,65–9,53	6,5–6,0	5,9–5,6	5,5–4,0	
	3,75	0,17–0,39	0,40–0,49	1,68–12,18	6,5–6,0	5,9–5,6	5,5–4,0	
	4,30	0,22–0,45	0,46–0,55	1,82–14,88	6,5–6,0	5,9–5,6	5,5–4,0	
	5,30	0,34–0,55	0,56–0,66	2,01–16,45	6,5–6,0	5,9–5,6	5,5–4,0	
ТМВС-2	5,30	0,74–1,39	1,40–1,64	4,48–12,18	7,4–7,1	7,0–6,3	6,2–4,6	
	6,80	1,22–2,23	2,24–2,71	7,39–20,09	7,4–7,1	7,0–6,9	6,8	
	1,95	0,05–0,37	0,38–0,60	2,72–7,39	7,5–5,7	5,6–5,3	5,2–4,3	
ЖМ	2,70	0,08–0,45	0,46–0,66	2,82–8,17	7,5–5,7	5,6–5,3	5,2–4,3	
	3,50	0,17–0,82	0,83–1,46	3,32–9,39	7,5–5,7	5,6–5,3	5,2–4,3	
	1,95	0,06–0,13	0,14–0,45	2,01–8,17	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,0	
ТМВС-2Н	2,70	0,10–0,17	0,18–0,26	2,72–9,03	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,0	
	3,50	0,20–0,37	0,38–0,44	3,00–12,18	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,0	
	3,75	0,22–0,39	0,40–0,60	3,32–13,46	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,0	
	4,30	0,55–0,90	0,91–1,34	3,67–21,60	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,0	
	5,30	0,61–1,00	1,01–1,48	4,48–31,20	7,5–7,3	7,2–6,5	6,4–5,5	
	6,80	2,22–3,67	3,68–9,02	24,50–48,40	7,5–7,3	7,2–6,9	6,8	

Вид ГМК	рН раствора электролита	Процессы, протекающие в системе				рН* дисперсной системы		
		R _{э,ль} мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК				Коагуляция (первая область)	Пептизация коагулятов	Коагуляция (вторая область)
		Коагуляция (первая область)	Пептизация коагулятов	Коагуляция (вторая область)	Коагуляция (первая область)			
ТМАС-3Н	1,95	0,04-0,08	0,09-0,21	1,72-9,97	7,5-7,3	7,2-6,5	6,4-5,0	
	2,70	0,08-0,17	0,18-0,26	1,85-11,02	7,5-7,3	7,2-6,5	6,4-5,0	
	3,50	0,22-0,45	0,46-0,60	2,72-13,46	7,5-7,3	7,2-6,5	6,4-5,0	
	3,75	0,27-0,67	0,68-0,99	4,06-24,53	7,5-7,3	7,2-6,5	6,4-5,0	
	4,30	0,55-0,82	0,83-1,21	4,48-33,11	7,5-7,3	7,2-6,5	6,4-5,0	
	1,95	0,05-0,13	0,14-0,21	1,65-2,72	6,5-6,1	6,0-5,7	5,6-5,0	
Sacocell-309	2,70	0,06-0,22	0,23-0,36	1,82-3,32	6,5-6,1	6,0-5,7	5,6-5,0	
	3,50	0,07-0,37	0,38-0,44	2,72-6,69	6,5-6,1	6,0-5,7	5,6-5,0	
	3,75	0,08-0,49	0,50-0,81	4,48-7,39	6,5-6,1	6,0-5,7	5,6-5,0	
	4,30	0,10-0,60	0,61-0,94	5,72-7,89	6,5-6,1	6,0-5,7	5,6-5,0	

Влияние катионных полиэлектролитов (R , мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ГМК) на характер протекания процессов коагуляции и пептизации и способность коагулятов пептизироваться

Вид катионного полиэлектролита	Процессы, протекающие в системе			рН* системы	Способность коагулятов пептизироваться
	Коагуляция (первая область)	Область пептизации	Коагуляция (вторая область)		
Система «ТМ – катионный полиэлектролит»					
ПДМДААХ	Протекает при $0,10 \leq R \leq 0,30$	Отсутствует		4,8–5,5	Не пептизируются
СА МХ ДМАПА	Протекает при $0,15 \leq R \leq 0,40$	Отсутствует		5,0–5,6	
ППЭС	Протекает при $0,18 \leq R \leq 0,70$	Отсутствует		5,2–5,8	
Система «ТМВС-2Н – катионный полиэлектролит»					
ПДМДААХ	Протекает при $0,06 \leq R \leq 0,20$	Отсутствует		5,5–6,2	Не пептизируются
СА МХ ДМАПА	Протекает при $0,09 \leq R \leq 0,15$	Отсутствует		5,7–6,5	
ППЭС	Протекает при $0,11 \leq R \leq 0,30$	Отсутствует		6,5–6,8	

Исследования позволили сделать следующие выводы:

- в системе «ГМК – ГСА» в первой области коагуляции образуются коагуляты, способные пептизироваться, в то время как коагуляты, образовавшиеся во второй области коагуляции, не пептизируются;
- в системе «ГМК – катионный полиэлектролит» коагуляционный процесс протекает только в одной области коагуляции с образованием гомоскоагулировавшего осадка, не способного пептизироваться;
- при коагуляции нейтральных гидродисперсий ТМ и ЖМ образуются пептизирующиеся коагуляты только в том случае, когда используется раствор электролита с рН 3,50–5,30 (содержит 10–90% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10–40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и не более 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$) и дисперсная система имеет рН* 6,0–6,5;
- при коагуляции нейтральной гидродисперсии ТМВС-2 образуются пептизирующиеся коагуляты в том случае, когда используется раствор электролита с рН 5,30 (содержит 10% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 40% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, 40% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и 10% $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$) и дисперсная система имеет рН* 7,1–7,4;

– при коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМВС-2Н в присутствии электролита с рН 1,95–5,30 (содержит не менее 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и не более 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, 40% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ и 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$) и при рН* 7,3–7,5 образуются коагуляты, способные полностью пептизироваться;

– при коагуляции высокосмоляной гидродисперсии ТМАС-3Н в присутствии электролита с рН 1,95–4,30 (содержит не менее 85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и не более 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) и при рН* 7,3–7,5 образуются коагуляты, способные полностью пептизироваться;

– при коагуляции высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309 образуются пептизирующиеся коагуляты в том случае, когда используется раствор электролита с рН 1,95–4,30 (содержит не менее 85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и не более 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) и дисперсная система имеет рН* 6,1–6,5.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Изучение закономерностей коагуляции нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли в присутствии различных форм гидроксосоединений алюминия ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$) и катионных полиэлектролитов (ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА) позволило установить, что коагуляты, образовавшиеся при электролитной коагуляции, пептизируются, а коагуляты, образовавшиеся в присутствии катионных полиэлектролитов, не пептизируются.

2. Получено, что сильноосновные катионные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА интенсифицируют коагуляционный процесс; образовавшиеся гомоскоагулировавшие осадки не пептизируются.

3. Установлено, что коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли, имеют степень агрегирования $2 \leq N_m \leq 12$ и размеры $400 \text{ нм} \leq d_{\text{cp}} \leq 1080 \text{ нм}$. При последующем введении в дисперсную систему строго определенного количества $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС коагуляты пептизируются.

5

ВНЕДРЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.1. ФИЛИАЛ «ДОБРУШСКАЯ БУМАЖНАЯ ФАБРИКА «ГЕРОЙ ТРУДА» ОАО «УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ ХОЛДИНГА «БЕЛОРУССКИЕ ОБОИ»

В условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» производится широкий ассортимент высококачественных видов бумаги и картона из первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов.

Применение полиамидной смолы на этом предприятии в период с 19 марта по 20 апреля 2018 г. позволило выпустить 595 т продукции, в том числе:

- 6 т бумаги для гофрирования марки Б-2 (80 г/м²);
- 32 т бумаги для гофрирования марки Б-2 (90 г/м²);
- 55,5 т бумаги для гофрирования марки Б-2 (100 г/м²);
- 12,3 т бумаги для гофрирования марки Б-2 (112 г/м²);
- 117,1 т бумаги для гофрирования марки Б-2 (125 г/м²);
- 168 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (115 г/ м²);
- 28 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (125 г/ м²);
- 64 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (135 г/ м²);
- 112 т бумаги для обоев марки F (65 г/м²).

Опытно-промышленные испытания полиамидной смолы ПроХим DUO осуществлялись в соответствии с Программой

проведения предварительных опытно-промышленных испытаний полиамидной смолы, разработанной в БГТУ, при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2, картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) и бумаги для обоев марки F в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» (далее – предприятие).

Целью испытаний являлась отработка технологического режима применения полиамидной смолы, разработанной в БГТУ и выпущенной на оборудовании ЧУП «Промхимтехнологии» в виде товарного продукта ПроХим DUO, при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2, картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) и бумаги для обоев марки F путем сокращения (на 10–15% и более) расхода импортной проклеивающей эмульсии АКД (Fennosize KD 225 UP или АКД KV 150HP) и полной замены катионного крахмала Hi-Cat на полиамидную смолу (ПроХим DUO) при производстве бумаги для гофрирования и картона и дополнительного ее введения в бумажную массу при производстве бумаги для обоев марки F.

В условиях предприятия были выпущены:

- бумага для гофрирования (80, 90, 100, 112 и 125 г/м²);
- картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (115, 125 и 135 г/м²);
- бумага для обоев марки F с массоемкостью 65 г/м².

В качестве волокнистого сырья использовали макулатуру марок МС-5Б и МС-6Б (для бумаги для гофрирования марки Б-2 и нижнего слоя картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ) и целлюлозу хвойную сульфатную беленую для верхнего слоя картона. Бумага для обоев марки F с массоемкостью 65 г/м² производилась в виде двухслойного полотна. Верхний слой: целлюлоза хвойная сульфатная беленая, целлюлоза лиственная сульфатная беленая и целлюлоза эвкалиптовая; нижний слой: целлюлоза хвойная сульфатная беленая, целлюлоза эвкалиптовая и БХТММ.

При проведении опытно-промышленных испытаний по разработанной технологии для гидрофобизации бумаги и картона использовали импортную эмульсию АКД (Fennosize KD 225 UP или АКД KV 150HP, C = 20%), для упрочнения в сухом состоянии – бифункциональную полиамидную смолу ПроХим DUO

(ТУ ВУ 1526670.005-2018, $C = 12\%$), опытно-промышленные партии которой произведены на оборудовании ЧУП «Промхимтехнологии» в соответствии с технологическим регламентом; для упрочнения бумаги для обоев во влажном состоянии применяли влагопрочную смолу Fennostrenght PA13 или NeitroBond WS 13 ($C = 13\%$).

Составление композиции бумаги и картона по волокну, роспуск и размол волокнистого сырья, отлив, прессование и сушка осуществлялись по принятому на предприятии технологическому режиму.

Бумага для гофрирования марки Б-2 с массоемкостью 80–125 г/м² производилась в виде однослойного полотна из бумажной массы, состоящей из вторичного полуфабриката – макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б, подготовленной согласно действующему на предприятии технологическому регламенту.

В машинном бассейне (рис. 5.1, а) масса концентрацией 3,0–3,5% перемешивалась и перекачивалась в бак постоянного уровня (БПУ) массы. Из БПУ масса самотеком под действием гидростатического напора поступала в первый смесительный насос, где разбавлялась до концентрации 0,9–1,1%. Разбавленная масса поступала на станцию центриклинеров (ЦК), где очищалась от тяжелых примесей (песок, крупные частицы минеральных наполнителей), пластмассовых материалов, коры и клейких примесей. Затем очищенная масса направлялась во второй смесительный насос, где разбавлялась водой до концентрации 0,6–0,8% и далее подавалась к узлоловителю. В узлоловителе масса очищалась от оставшихся мелких гранул, мелких фрагментов пластиковых пленок и клейких примесей и под действием остаточного напора поступала в напорный ящик (НЯ) сеточного стола. Для удержания мелкого волокна, а также поддержания чистоты короткого цикла бумагоделательной машины в бумажную массу перед НЯ вводился катионный флокулянт.

Проклейка бумаги для гофрирования осуществлялась в нейтральной среде. С целью проклейки бумаги и придания ей специальных свойств применяли следующие химикаты: водную эмульсию АКД Fennosize KD 225 УР или АКД KV 150HP, которая подавалась во второй смесительный насос, катионный крахмал Hi-Cat (существующая технология) или полиамидную смолу ПроХим DUO (разработанная технология) для повышения прочности бумаги.

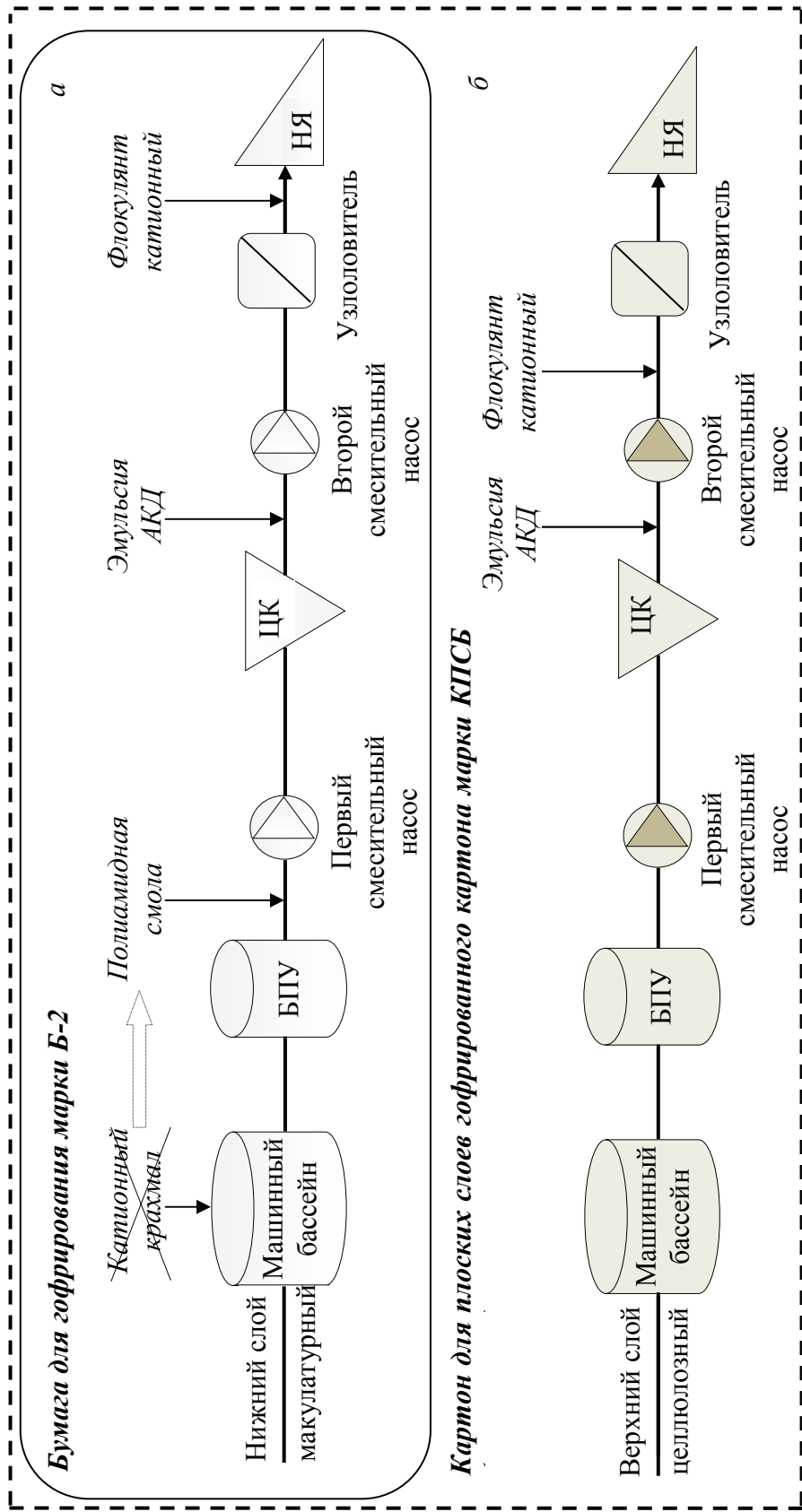


Рис. 5.1. Блок-схема технологического процесса производства бумаги для гофрирования марки Б-2 (а) и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (б)

По существующей на предприятии технологии катионный крахмал подавался самотеком в машинный бассейн. Вместо него по разработанной нами технологии в первый смесительный насос закачивалась полиамидная смола в виде товарного продукта ПроХим DUO (С = 10–12%).

При производстве бумаги для гофрирования введение полиамидной смолы в основной технологический поток осуществляли в виде товарного продукта вместо катионного крахмала по принятой на предприятии технологической схеме (рис. 5.1, а). Это не требовало привлечения дополнительных материальных затрат на изменение коммуникационных линий и не вызывало технологических трудностей при проведении опытно-промышленных испытаний.

Качество изготовленной бумаги для гофрирования удовлетворяло требованиям ТУ ВУ 100063724.051-2012 (табл. 5.1).

Гидрофобность бумаги оценивали по впитываемости в среднем по двум сторонам, прочность – по удельному сопротивлению разрыву в машинном направлении; сопротивлению плоскостному сжатию и сопротивлению торцевому сжатию. Все показатели определяли по стандартным методикам на поверенных приборах предприятия.

Установлено (табл. 5.1), что замена катионного крахмала Hi-Cat на полиамидную смолу ПроХим DUO, обладающую бифункциональными свойствами (первое – проклеивающее, второе – упрочняющее), позволила при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 с массоемкостью 80–125 г/м² снизить расход проклеивающего вещества АКД FennoSize KD 225 UP от 4,6–5,5 (в среднем 5,05 кг/т) до 3,2–4,9 кг/т (в среднем 4,05 кг/т), т. е. на 11–30%, а также полностью заменить традиционно используемый катионный крахмал (4,5 кг товарного продукта, т. е. 3,8 кг абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги) на полиамидную смолу (4,8–7,7 кг товарного продукта (0,58–0,92 кг абсолютно сухого вещества) на 1 т бумаги).

Важно отметить, что опытные партии бумаги отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6%, снижение впитываемости при одностороннем смачивании на 2–6%, увеличение удельного сопротивления разрыву в машинном направлении на 2–5%.

Таблица 5.1

**Среднестатистические расходы химических веществ
и показатели качества опытно-промышленной партии бумаги
для гофрирования марки Б-2 с массоемкостью 80–125 г/м²**

Расходы химических веществ, кг/т						Качество бумаги			
Катионный крахмал Hi-Cat		Полиамидная смола ПроХим DUO		Эмульсия АКД		Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²	Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м	Сопротивление плоскостному сжатию, Н	Сопротивление торцевому сжатию, кН/м
товарный продукт (влажность до 16%)	абсолютно сухое вещество	товарный продукт (C = 12%)	абсолютно сухое вещество	АКД Fenposize KD 225 УР (товарный продукт), C = 20%	АКД KV 150НР (товарный продукт), C = 20%				
Массоемкость бумаги 80 г/м ²									
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012						30–70	Не менее 4,0	Не менее 70	Не менее 0,60
<i>по существующей технологии</i>									
4,5	3,8	–	–	5,5	–	46	4,6	115	0,76
<i>по разработанной технологии</i>									
–	–	7,7	0,92	4,8	–	45	4,4	115	0,71
Массоемкость бумаги 90 г/м ²									
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012						30–70	Не менее 4,0	Не менее 70	Не менее 0,60
<i>по существующей технологии</i>									
4,5	3,8	–	–	5,5	–	46	4,6	115	0,76
<i>по разработанной технологии</i>									
–	–	4,8	0,58	4,5	–	42	4,8	116	0,78
Массоемкость бумаги 100 г/м ²									
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012						30–70	Не менее 4,6	Не менее 140	Не менее 0,65
<i>по существующей технологии</i>									
4,5	3,8	–	–	4,6	4,6	50	5,2	171	1,14
<i>по разработанной технологии</i>									
–	–	5,9	0,70	4,4	–	48	5,3	173	1,06
–	–	4,6	0,55	–	4,9	49	5,5	185	1,20

Расходы химических веществ, кг/т						Качество бумаги			
Катионный крахмал Hi-Cat		Полиамидная смола ПроХим DUO		Эмульсия АКД		Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²	Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м	Сопротивление плоскостному сжатию, Н	Сопротивление торцевому сжатию, кН/м
товарный продукт (влажность до 16%)	абсолютно сухое вещество	товарный продукт (С = 12%)	абсолютно сухое вещество	АКД Fennosize KD 225 УР (товарный продукт), С = 20%	АКД KV 150HP (товарный продукт), С = 20%				
Массоёмкость бумаги 112 г/м ²									
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012						30–70	Не менее 5,5	Не менее 160	Не менее 0,75
<i>по существующей технологии</i>									
4,5	3,8	–	–	4,8	–	49	5,7	174	1,22
<i>по разработанной технологии</i>									
–	–	7,2	0,86	3,2	–	43	6,0	196	1,19
Массоёмкость бумаги 125 г/м ²									
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012						30–70	Не менее 6,0	Не менее 170	Не менее 0,95
<i>по существующей технологии</i>									
4,5	3,8	–	–	5,0	5,0	42	6,2	208	1,33
<i>по разработанной технологии</i>									
–	–	6,0	0,72	4,3	–	41	6,4	239	1,42
–	–	4,6	0,55	–	4,2	52	6,4	233	1,49

Картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (тон-лайнер) с массоёмкостью 115–135 г/м² производится в виде двухслойного полотна (см. рис. 5.1, б на с. 260). Верхний слой (покровный): первичный полуфабрикат – целлюлоза хвойная сульфатная беленая; нижний слой (основной): вторичный полуфабрикат – макулатура марок МС-5Б и МС-6Б, подготовленная согласно действующему на предприятии технологическому регламенту.

Проклейка картона осуществлялась в нейтральной среде. Для проклейки и придания прочности в сухом состоянии применялись следующие химикаты: водная эмульсия АКД FennoSize KD 225 UP, которая закачивалась во второй смесительный насос, катионный крахмал Hi-Cat (существующая технология) и полиамидная смола ПроХим DUO (разработанная технология).

По существующей на предприятии технологии катионный крахмал подавался самотеком в машинный бассейн нижнего слоя. Вместо него по разработанной нами технологии в первый смесительный насос (см. рис. 5.1, б на с. 260) поступала полиамидная смола в виде товарного продукта ПроХим DUO, что не требовало привлечения дополнительных материальных затрат на изменение коммуникационных линий и не вызывало технологических трудностей при проведении опытно-промышленных испытаний.

Качество изготовленного картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) удовлетворяло требованиям ТУ ВУ 100063724.052-2012 (табл. 5.2). Гидрофобность картона оценивали по впитываемости по верхней и нижней сторонам, прочность – по разрушающему усилию при сжатии кольца в поперечном направлении.

Установлено (табл. 5.2), что при производстве картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) замена катионного крахмала Hi-Cat на полиамидную смолу ПроХим DUO позволила снизить расход проклеивающего вещества от 9,1–9,6 (в среднем 9,3 кг/т) до 8,0–8,8 кг/т (в среднем 8,3 кг/т), т. е. на 8–12%, и полностью заменить традиционно используемый катионный крахмал в количестве 4,5 кг товарного продукта (3,8 кг абсолютно сухого вещества) на 1 т картона на полиамидную смолу (С = 12%) в количестве 4,3–5,7 кг/т, что в пересчете на абсолютно сухое вещество составило 0,52–0,68 кг.

Кроме того, получено, что использование полиамидной смолы вместо катионного крахмала в технологии картона оказало дополнительное положительное влияние на прочность картона, о чем свидетельствовало увеличение разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%.

Бумага для обоев марки F с массоемкостью 65 г/м² производилась в виде двухслойного полотна. Верхний слой (покровный): целлюлоза хвойная сульфатная беленая, целлюлоза лиственная

сульфатная беленая и целлюлоза эвкалиптовая; нижний слой (основной): целлюлоза хвойная сульфатная беленая, целлюлоза эвкалиптовая и БХТММ, подготовленные согласно действующему на предприятии технологическому регламенту.

Таблица 5.2

**Среднестатистические расходы химических веществ
и показатели качества опытно-промышленной партии картона
для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер)
с массоемкостью 115–135 г/м²**

Расходы химических веществ, кг/т					Качество картона	
Катионный крахмал Hi-Cat		Полиамидная смола ПроХим DUO		Эмульсия АКД	Впитываемость по верхней/нижней стороне (гидрофобность), г/м ²	Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении (прочность), Н
товарный продукт (влажность до 16%)	абсолютно сухое вещество	товарный продукт (С = 12%)	абсолютно сухое вещество	АКД FennoSize KD 225 UP (товарный продукт), С = 20%		
Массоемкость картона 115 г/м ²						
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012					Не более 40/50	Не менее 70
<i>по существующей технологии</i>						
4,5	3,8	–	–	9,1	23/24	102
<i>по разработанной технологии</i>						
–	–	5,7	0,68	8,0	28/40	105
Массоемкость картона 125 г/м ²						
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012					Не более 40/50	Не менее 90
<i>по существующей технологии</i>						
4,5	3,8	–	–	9,6	26/34	120
<i>по разработанной технологии</i>						
–	–	5,4	0,65	8,8	28/49	131
Массоемкость картона 135 г/м ²						
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012					Не более 40/50	Не менее 115
<i>по существующей технологии</i>						
4,5	3,8	–	–	9,3	28/32	149
<i>по разработанной технологии</i>						
–	–	5,4	0,65	8,1	28/39	149

Проклейка бумаги для обоев осуществлялась в нейтральной среде. Химикаты вводились в бумажную массу верхнего и нижнего слоев (рис. 5.2).

Влагопрочная смола дозировалась в первый смесительный насос верхнего и нижнего слоев; водная эмульсия АКД KV 150HP вносилась во второй смесительный насос верхнего и нижнего слоев (существующая технология).

Введение полиамидной смолы в основной технологический поток осуществляли в первый смесительный насос нижнего слоя по принятой на предприятии технологической схеме (рис. 5.2), что не требовало привлечения дополнительных материальных затрат на изменение коммуникационных линий и не вызывало технологических трудностей при проведении опытно-промышленных испытаний.

Учитывая результаты лабораторных исследований, при производстве бумаги для обоев частично снижали расход импортной проклеивающей эмульсии АКД KV 150HP до значений, обеспечивающих требуемую впитываемость воды по верхней/нижней стороне (15–30 г/м²).

Расходы комплекса химикатов (полиамидной смолы ПроХим DUO, импортной проклеивающей эмульсии АКД KV 150HP и влагопрочной смолы Fennostrenght PA13 (или NeitroBond WS 13)) соответствовали данным, приведенным в табл. 5.3 (см. на с. 268), где также указаны показатели качества продукции согласно ТУ ВУ 100063724.035-2012 и представлена информация по расходам в килограммах абсолютно сухого вещества на 1 т бумаги эмульсии АКД KV 150HP (С = 20%), Fennostrenght PA13 (С = 13%) и NeitroBond WS 13 (С = 13%), используемых по существующей технологии.

Получено, что использование полиамидной смолы ПроХим DUO при производстве бумаги для обоев марки F позволяет получить бумагу с требуемой впитываемостью по верхней/нижней стороне при одновременном сокращении расхода эмульсии АКД на 3,8%. Что, в свою очередь, свидетельствует о гидрофобизирующем действии полиамидной смолы на бумагу.

Кроме того, увеличились на 2,4–5,0% механические характеристики бумаги, что подтверждает второе свойство полиамидной смолы – упрочняющее. Разрушающее усилие во влажном состоянии соответствует требованиям ТУ ВУ 100063724.035-2012.

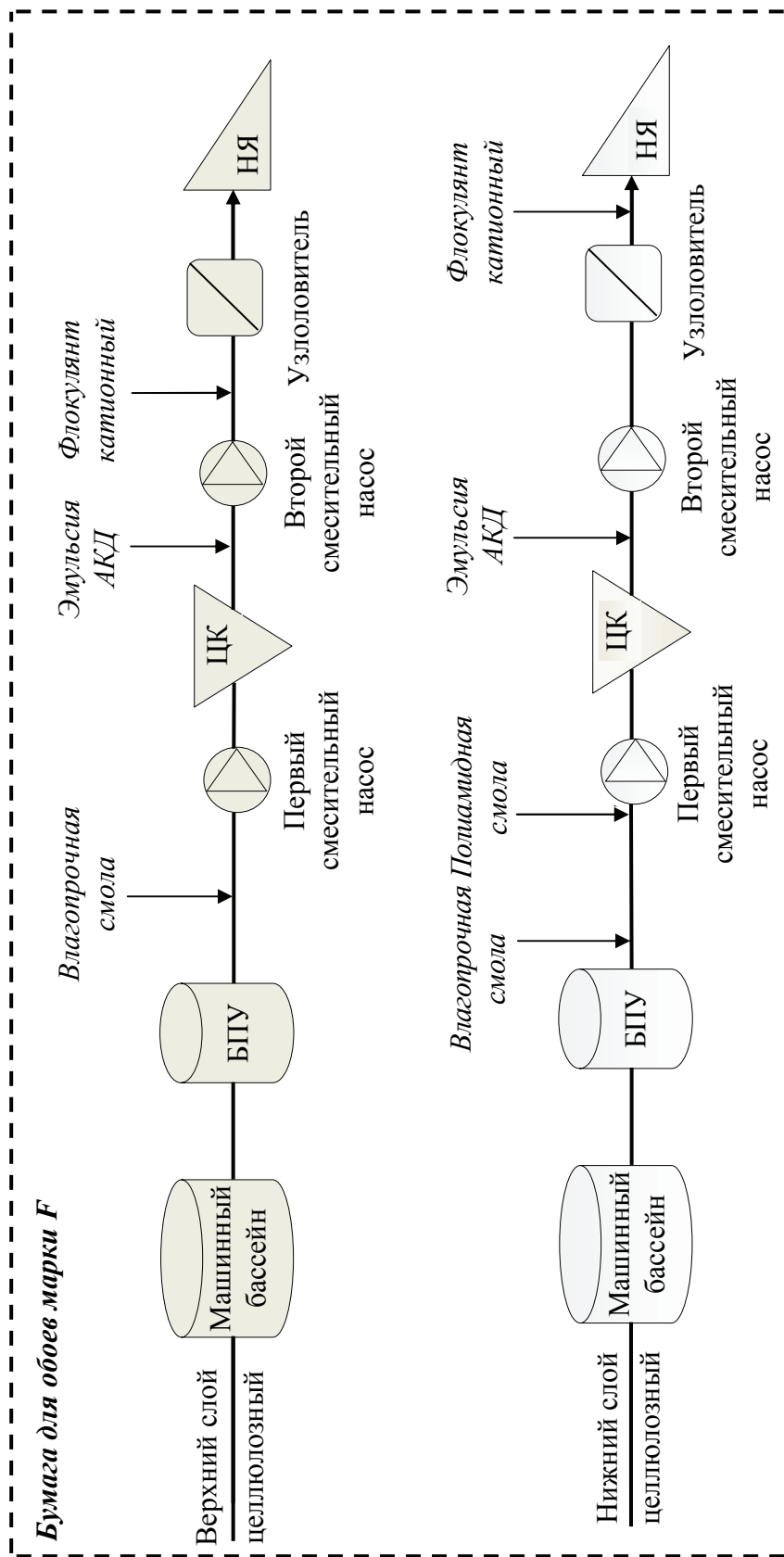


Рис. 5.2. Блок-схема технологического процесса производства бумаги для обоев марки F

**Среднестатистические расходы химических веществ
и показатели качества опытно-промышленной партии бумаги
для обоев марки F с массоемкостью 65 г/м²**

Расходы на 1 т бумаги, кг а. с. в.			Качество бумаги			
			Впитываемость по верхней/нижней стороне, г/м ²	Относительное удлинение в машинном направлении, %	Разрушающее усилие при растяжении в машинном направлении, Н	
Влагопрочная смола Fennostrenght PA13 (или NeitroBond WS 13)	AKD KV 150HP	Полиамидная смола ПроХим DUO			в сухом состоянии	во влажном состоянии
Требования по ТУ ВУ 100063724.035-2012						
-	-	-	15–30	Не менее 1,30	Не менее 50,0	Не менее 12,0
<i>по существующей технологии</i>						
2,16	3,72	-	24/24	1,85	63,2	12,6
<i>по разработанной технологии (опытная партия бумаги)</i>						
2,24	3,58	0,70	24/25	1,95	64,7	12,5

Следовательно, опытно-промышленная партия бумаги для обоев марки F с использованием новой полиамидной смолы ПроХим DUO соответствует требованиям ТУ ВУ 100063724.035-2012 и по показателям качества (прочность и гидрофобность) не уступает показателям качества бумаги, полученной по существующей технологии.

Установлено, что применение полиамидной смолы в технологии массовых видов бумаги и картона в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» снижает загрязненность оборотных и сточных вод действующего производства за счет повышения степени удержания компонентов целлюлозной и макулатурной массы в структуре бумаги и картона на 2–3 отн. %. Полиамидная смола является нетоксичной и не содержит компонентов, оказывающих негативное влияние на здоровье человека.

На основании результатов проведенных опытно-промышленных испытаний полученной полиамидной смолы разработаны дополнения и изменения к нормам расходов химических веществ при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2, картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) и бумаги для обоев марки F при использовании полиамидной смолы с бифункциональными свойствами (товарный продукт ПроХим DUO).

Использование полиамидной смолы ПроХим DUO, произведенной на ЧУП «Промхимтехнологии», в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» позволило полностью заменить традиционно применяемый катионный крахмал Hi-Cat (0,38% от а. с. в.) в технологии бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев гофрированного картона. При этом средний расход полиамидной смолы составил 0,07% от а. с. в.

Опытные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными показателями качества: сопротивление плоскостному сжатию бумаги для гофрирования марки Б-2 повысилось на 13%; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) – на 9%.

Получено, что разработанная технология применения полиамидной смолы, обладающей бифункциональным действием на бумагу и картон, позволила достигнуть сокращения расхода эмульсии АКД до 30% при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2, до 12% при производстве картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) и до 4% при производстве бумаги для обоев марки F.

Проведенные опытно-промышленные испытания полиамидной смолы подтвердили выдвинутую гипотезу о способности полиамидной смолы одновременно оказывать упрочняющее и гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Качество изготовленных опытных партий бумаги для гофрирования марки Б-2, картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) и бумаги для обоев марки F соответствовало требованиям технических условий.

Проблема стабильности прочности и гидрофобности бумаги и картона представляет научный и практический интерес, поэтому дополнительно в лабораторных условиях изучено влияние срока хранения произведенной на предприятии бумажной (бумаги для гофрирования марки Б-2) и картонной (картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера)) продукции на ее прочность и гидрофобность [197].

Для отобранных промышленных образцов оценивали физико-механические показатели бумаги для гофрирования марки Б-2 (80, 100, 112 и 125 г/м²) и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера) (115, 125 и 135 г/м²) и их гидрофобность по истечении 21–23 сут хранения (в зависимости от даты производства каждого вида продукции).

Для определения физико-механических показателей (масса 1 м², толщина, разрушающее усилие в сухом и влажном состоянии в машинном направлении, удельное сопротивление разрыву в машинном направлении) и гидрофобности (впитываемость воды при одностороннем смачивании) образцов бумаги и картона через 21–23 сут хранения в лабораторных условиях БГТУ были выборочно отобраны по два образца каждого вида бумаги и картона. Через 21–23 сут хранения образцы бумаги и картона обладали показателями качества, которые представлены в табл. 5.4.

Установлено, что масса 1 м² и толщина бумаги и картона не изменились и соответствовали техническим условиям. Разрушающее усилие в сухом состоянии возросло от 76 Н для бумаги с массоемкостью 80 г/м² и до 118 Н для бумаги с массоемкостью 125 г/м²; увеличение массоемкости картона марки КПСБ (топ-лайнера) от 115 до 135 г/м² сопровождалось повышением разрушающего усилия в сухом состоянии и составило 99–120 Н с наката и 126–156 Н через 21–23 сут. Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении для бумаги с массоемкостью 80–125 г/м² увеличилось от 4,4–6,1 кН/м (с наката) до 5,0–7,9 кН/м (через 21–23 сут), т. е. на 14–27%.

Показано, что впитываемость для бумаги и картона являлась стабильной и соответствовала регламентируемым значениям: для бумаги (80–125 г/м²) впитываемость составляла 38–49 г/м², для картона (115–135 г/м²) – от 15/24 до 20/41 г/м².

Таблица 5.4

Среднестатистические значения показателей качества бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер), измеренные с наката и через 21–23 сут хранения

Масса бумаги/картона площадью 1 м ² , г	Толщина, мм		Разрушающее усилие в сухом состоянии в машинном направлении, Н		Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м		Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²		Впитываемость по верхней/нижней стороне, г/м ²	
	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут
Бумага для гофрирования марки Б-2 (80 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012										
80 ± 5	–	–	–	–	Не менее 4,0	–	30–70	–	–	–
80 ± 5	–	0,13	–	76	4,4	5,0	45	44	–	–
Бумага для гофрирования марки Б-2 (100 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012										
100 ± 5	–	–	–	–	Не менее 4,6	–	30–70	–	–	–
100 ± 5	–	0,17	–	83	5,4	5,5	50	49	–	–
Бумага для гофрирования марки Б-2 (112 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012										
112 ± 6	–	–	–	–	Не менее 5,5	–	30–70	–	–	–
114	–	0,20	–	108	6,0	7,2	43	38	–	–
Бумага для гофрирования марки Б-2 (125 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.051-2012										
125 ± 6	–	–	–	–	Не менее 5,5	–	30–70	–	–	–
126	–	0,21	–	118	6,1	7,9	48	44	–	–

Масса бумаги/картона площадью 1 м ² , г	Толщина, мм		Разрушающее усилие в сухом состоянии в машинном направлении, Н		Удельное сопротивление разрыву в машинном направлении, кН/м		Впитываемость в среднем по двум сторонам, г/м ²		Впитываемость по верхней/нижней стороне, г/м ²	
	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут	с наката	через 21–23 сут
Картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (115 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012										
115 ± 6		0,18 ± 0,05	–	–	–	–	–	–	Не более	40/50
115 ± 6	121	0,14	0,16	99	126	–	–	–	24/39	15/31
Картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (125 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012										
125 ± 7		0,19 ± 0,05	–	–	–	–	–	–	Не более	40/50
125 ± 7	132	0,17	0,17	99	137	–	–	–	28/46	20/41
Картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (135 г/м ²)										
Требования по ТУ ВУ 100063724.052-2012										
135 ± 8		0,22 ± 0,05	–	–	–	–	–	–	Не более	40/50
135 ± 8	144	0,19	0,18	120	156	–	–	–	30/40	15/24

Через 21–23 сут гидрофобность бумаги и картона не ухудшилась, что свидетельствует об отсутствии нежелательного процесса «расклейки» при использовании новой полиамидной смолы ПроХим DUO, применение которой позволило также сократить расход традиционно применяемого синтетического проклеивающего вещества FennoSize KD 225 UP до 30% при производстве бумаги и до 12% при производстве картона.

Таким образом, использование полиамидной смолы ПроХим DUO при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 (80–125 г/м²) и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера) (115–135 г/м²) позволило получить продукцию, качество которой не ухудшилось при ее длительном хранении, что имеет важное практическое значение. Обнаруженная положительная тенденция по стабилизации качества бумаги и картона и отсутствию эффекта «расклейки» после их хранения в течение 21–23 сут свидетельствовала о том, что бумажная и картонная продукция, произведенная в филиале «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» с использованием полиамидной смолы с бифункциональными свойствами ПроХим DUO, являлась высококачественной.

Экономическая эффективность разработанной технологии применения полиамидной смолы при производстве бумаги и картона. В условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» по разработанной технологии выпущены 222,9 т бумаги для гофрирования марки Б-2, в том числе 80 г/м² – 6 т, 90 г/м² – 32 т, 100 г/м² – 55,5 т, 112 г/м² – 12,3 т, 125 г/м² – 117,1 т; 260 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера), в том числе 115 г/м² – 168 т, 125 г/м² – 28 т, 135 г/м² – 64 т; 112 т бумаги для обоев марки F с массоемкостью 65 г/м².

Использование полиамидной смолы при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера) по сравнению с существующей технологией позволило заменить упрочняющее вещество (катионный крахмал Hi-Cat) и снизить расход гидрофобизирующего вещества (FennoSize KD 225 UP, C = 20%, или АКД KV 150HP, C = 20%) от 4 до 33% (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Среднестатистические расходы химических веществ и их экономия при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 (80–125 г/м²) и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (115–135 г/м²)

Вид химического вещества	Расход химического вещества на 1 т продукции, кг а. с. в.		Экономия химического вещества на 1 т продукции, кг а. с. в.
	по существующей технологии	по разработанной технологии	
Массоёмкость бумаги 80 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,92	2,88
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,10	0,96	0,14
Массоёмкость бумаги 90 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,58	3,22
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,10	0,90	0,20
Массоёмкость бумаги 100 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,70	3,17
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	0,92	0,88	0,04
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,55	3,25
Гидрофобизирующее вещество: AKD KV 150HP	0,92	0,98	-0,06
Массоёмкость бумаги 112 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,86	2,94
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	0,96	0,64	0,32
Массоёмкость бумаги 125 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,72	3,08
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,00	0,86	0,14
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,55	3,25
Гидрофобизирующее вещество: AKD KV 150HP	1,00	0,84	0,16

Вид химического вещества	Расход химического вещества на 1 т продукции, кг а. с. в.		Экономия химического вещества на 1 т продукции, кг а. с. в.
	по существующей технологии	по разработанной технологии	
Массоёмкость картона 115 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,68	3,12
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,82	1,60	0,22
Массоёмкость картона 125 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,65	3,15
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,92	1,76	0,16
Массоёмкость картона 135 г/м ²			
Упрочняющее вещество: катионный крахмал Hi-Cat	3,80	0,65	3,15
Гидрофобизирующее вещество: FennoSize KD 225 UP	1,86	1,62	0,24

Среднестатистические расходы химических веществ и их экономия при производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 (80–125 г/м²) и картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер) (115–135 г/м²) (табл. 5.5) подтверждают выдвинутую гипотезу о бифункциональных (упрочняющих и гидрофобизирующих) свойствах разработанной нами полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO) и ее универсальность.

Фактический экономический эффект при использовании полиамидной смолы ПроХим DUO в технологии бумаги и картона в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» составил 995,3–1223,0 бел. руб. (на 11.05.2018). Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии производства клееных видов бумаги и картона с использованием полиамидной смолы составит 56,7–63,7 тыс. бел. руб. (на 11.05.2018).

Таким образом, при проведении опытно-промышленных испытаний в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские

обои», подведомственного концерну «Беллесбумпром», с использованием 4000 кг полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO) выпущено 595 т высококачественных видов бумаги и картона, в том числе 222,9 т бумаги для гофрирования марки Б-2, 260 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнер), 112 т бумаги для обоев марки F, соответствующих требованиям нормативной документации.

Установлено, что полиамидная смола позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при одновременной экономии (8–15%) гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 UP или АКD KV 150HP) и полной замене упрочняющего вещества (катионного крахмала Hi-Cat) на разработанную полиамидную смолу ПроХим DUO.

Получено, что опытные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%, а также увеличение на 2,4–5,0% механических показателей качества бумаги для обоев.

Установлено, что произведенная с использованием полиамидной смолы с бифункциональными свойствами ПроХим DUO бумажная и картонная продукция являлась высококачественной, на что указывает отсутствие эффекта «расклейки» после хранения образцов бумаги/картона в течение 21–23 сут после их производства [167, 197].

5.2. ФИЛИАЛ «БУМАЖНАЯ ФАБРИКА «КРАСНАЯ ЗВЕЗДА» ОАО «СВЕТОГОРСКИЙ ЦКК»

В результате промышленных испытаний полиамидной смолы (торговая марка ПроХим DUO) было произведено 171 120 кг бумаги. Из них выработано:

- 17 982 кг крафт-бумаги мешочной (формат 2100 мм);
- 110 623 кг бумаги для гофрирования марки Б-2;
- 42 515 кг бумаги для гофрирования марки Б-3.

При выпуске опытной партии бумаги израсходованы следующее сырье и химикаты:

- 69 585 кг макулатуры марки МС-5Б по ГОСТ 10700;
- 115 966 кг макулатуры марки МС-6Б по ГОСТ 10700;
- 1021 кг средства для проклейки – эмульсии АКД «Флоусайз-200» по ТУ 2499-004-35227852-2017 (расход 6,0 кг/т);
- 35 кг катионного флокулянта FLOPAM FO 4190 SH (расход 0,2 кг/т);
- 828 кг упрочняющей добавки (полиамидная смола ПроХим DUO) по ТУ РБ 1526670.005.020-2018 (расход 4,8 кг/т).

Дозировка химикатов осуществлялась следующим образом:

- средство для проклейки – эмульсия АКД вводилась в бак постоянного уровня массы Б-11;
- полиамидная смола ПроХим DUO вносилась в расходный бассейн Б-5;
- раствор катионного флокулянта подавался в массный насос Н9.

Основная цель промышленных испытаний – замена импортной смолы для повышения прочности «Флоурез DS-Q» на упрочняющую добавку ПроХим DUO и сокращение (на 10–15% и более) расхода импортной проклеивающей эмульсии АКД «Флоусайз-200».

Удельные нормы расхода упрочняющей смолы для повышения прочности «Флоурез DS-Q» и проклеивающей эмульсии АКД «Флоусайз-200», утвержденные на предприятии, представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Удельные нормы расхода химикатов в зависимости от вида выпускаемой продукции

Продукция	Расходуемое сырье, материалы	Расходные нормы, кг/т
Бумага для гофрирования марки Б-2 (ГОСТ 7377, ТУ ВУ 400004877.031-2016)	Эмульсия АКД	7,0
	Полиамидная смола ПроХим DUO	5,0
Бумага для гофрирования марки Б-3 (ГОСТ 7377, ТУ ВУ 400004877.031-2016)	Эмульсия АКД	7,0
	Полиамидная смола ПроХим DUO	3,5
Крафт-бумага мешочная (ТУ ВУ 300007961.012-2006)	Эмульсия АКД	9,3
	Полиамидная смола ПроХим DUO	7,0

Составление композиции бумаги по волокну, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов, отлив, прессование и сушка осуществлялись по принятому на предприятии технологическому режиму. Расход упрочняющей добавки ПроХим DUO контролировали с учетом скорости бумагоделательной машины № 2 и массы 1 м² выпускаемого вида продукции.

Бумагоделательная машина № 2 работала стабильно при скорости 162–255 м/мин.

В результате промышленных испытаний получены крафт-бумага мешочная и бумага для гофрирования, которые соответствуют техническим нормативным правовым актам. Установлено, что расход новой упрочняющей добавки (полиамидная смола ПроХим DUO) соответствовал утвержденным удельным нормам на предприятии.

Повышенный расход проклеивающей эмульсии АКД «Флоусайз-200» при выработке крафт-бумаги мешочной обнаружили по фактическому расходу в момент замены смолы для повышения прочности «Флоурез DS-Q» на упрочняющую добавку ПроХим DUO (13,8 кг/т). Далее расход эмульсии АКД «Флоусайз-200» снизился до 8,7 кг/т.

При производстве бумаги для гофрирования марки Б-2 экономия эмульсии АКД «Флоусайз-200» в среднем составила 10%.

Таким образом, при дозировании упрочняющей добавки ПроХим DUO в бумажную массу технологических трудностей не возникало. Новая полиамидная смола ПроХим DUO может быть использована в качестве упрочняющей смолы, так как упрочняющее действие подтверждается полной заменой импортной смолы для повышения прочности «Флоурез DS-Q».

5.3. ОАО «СЛОНИМСКИЙ КАРТОННО-БУМАЖНЫЙ ЗАВОД «АЛЬБЕРТИН»

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется постоянным наращиванием объемов производства высококачественных видов бумаги и картона, проклеенных модифицированной канифолью в нейтральной среде (рН 6,5–7,2). Перевод процесса проклейки из традиционной кислой среды в нейтральную позволяет улучшить качество и

снизить себестоимость клееных видов бумаги и картона за счет уменьшения расхода традиционного электролита (технического глинозема).

Промышленные испытания клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде проведены на ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин».

В качестве объекта исследования выбраны бумага упаковочная массой 70 и 80 г/м² (ТУ 00280146.021-97) и картон полиграфический марок НВП-0,7 (ТУ РБ 00280146.030-98) и КВС-0,45 (ТУ РБ 00280146.033-98) массой (500 ± 30) и (300 ± 15) г/м² соответственно. Указанные клееные виды бумаги и картона производили из макулатурного сырья; в качестве проклеивающего материала использовали укрепленный клей марки ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95); процесс проклейки волокнистой суспензии осуществлялся в кислой среде [198].

При проведении промышленных испытаний по разработанной технологии для проклейки бумаги и картона использовали клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н (ТУ РБ 60012243.020-2003), опытно-промышленная партия которой выпущена на ОАО «Лесохимик». Товарный продукт представлял собой однородную вязкую массу светло-коричневого цвета; он содержал (60 ± 5)% сухих веществ и 40% свободных смоляных кислот.

Для достижения поставленной цели в производственных условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» было произведено 71 т бумаги упаковочной (в том числе 10 т массой 80 г/м² и 61 т массой 70 г/м²), 39 т картона марки НВП-0,7 и 38 т картона марки КВС-0,45.

Составление композиции бумаги и картона по волокну, роспуск и размол волокнистого сырья, отлив, прессование и сушка осуществлялись по принятому на предприятии технологическому режиму. Однако процесс проклейки волокнистой суспензии проводился не в кислой, а в нейтральной среде. Для этого, во-первых, вместо укрепленного клея-пасты марки ТМ использовали клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н и, во-вторых, целенаправленно уменьшали расход электролита (технического глинозема) для повышения рН массы в напорном ящике от 5,0–5,5 до 6,5–7,2.

Приготовление канифольной эмульсии ТМАС-3Н концентрацией 15–20 г/л осуществляли в емкости объемом 10 м³ путем

разведения товарного продукта (500 кг) водой (7000 кг) при включенном перемешивающем устройстве без дополнительного повышения температуры до 60–70°C, что позволило исключить использование пара. Продолжительность стадии разведения была сокращена от 2,0–2,5 до 1,0–1,5 ч.

Введение приготовленной канифольной эмульсии ТМАС-3Н и раствора технического глинозема в основной технологический поток осуществляли по принятой на предприятии технологической схеме, что не требовало привлечения дополнительных материальных затрат на изменение коммуникационных линий и не вызывало технологических трудностей при проведении промышленных испытаний.

Качество бумаги и картона оценивали по гидрофобным (впитываемость при одностороннем смачивании), прочностным (разрывная длина, разрушающее усилие в сухом и во влажном состоянии) и специальным (влагопрочность) свойствам. Перечисленные показатели регламентируются и должны соответствовать требуемым нормам. Их определяли по стандартным методикам на поверенных приборах предприятия.

Кроме того, находили степень удержания проклеивающих комплексов СТУ, %, в структуре бумаги и картона по формуле

$$\text{СТУ} = 2,09 \cdot 10^{-8} \cdot 3,14 \frac{N_0}{d_0 P} \left(\frac{d_B l_B}{M_0^2} \right)^2, \quad (5.1)$$

где N_0 – количество скоагулировавших частиц дисперсной фазы канифольной эмульсии ТМАС-3Н или клея марки ТМ, шт.; d_0 – диаметр проклеивающего комплекса, м; P – расход проклеивающего материала (клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н или клея марки ТМ), % от а. с. в.; d_B, l_B – диаметр и длина волокна соответственно, м; M_0 – масса 1 м² бумаги (картона), г.

Величину N_0 рассчитывали по формуле

$$N_0 = \frac{800 d_B \rho_0 P}{3 d_0 l_B}, \quad (5.2)$$

где ρ_0 – плотность агломерата, сформированного из проклеивающих комплексов, кг/м³ (для ТМАС-3Н $\rho_0 = 1005$ кг/м³, для ТМ $\rho_0 = 1009$ кг/м³).

Дополнительно изучали изменение содержания сульфат-ионов в подсеточной воде и флотоловушке при производстве опытно-

промышленной партии бумаги и картона; уменьшение содержания сульфат-ионов свидетельствовало о снижении загрязненности оборотных и сточных вод на данном предприятии.

Промышленные испытания разработанной технологии проклейки бумаги и картона в нейтральной среде показали, что замена традиционного клея-пасты марки ТМ на новую клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н позволила сместить процесс проклейки бумаги и картона из кислой области в нейтральную. При этом достигнуто снижение удельных расходных норм электролита следующим образом:

- для бумаги упаковочной массой 70 г/м^2 от 17,20 до 8,99 кг/т;
- бумаги упаковочной массой 80 г/м^2 от 17,20 до 9,84 кг/т;
- картона марки НВП-0,7 массой $(500 \pm 30) \text{ г/м}^2$ от 34,75 до 8,97 кг/т;
- картона марки КВС-0,45 массой $(300 \pm 15) \text{ г/м}^2$ от 20,5 до 5,9 кг/т.

Установлено, что при производстве бумаги упаковочной расходы канифольной композиции ТМАС-3Н и клея-пасты марки ТМ были сопоставимыми (1,95 кг/т), а при производстве картона удельные расходные нормы проклеивающего материала сократились (от 5,64 до 4,85 кг/т для картона марки НВП-0,7 и от 1,84 до 1,25 кг/т для картона марки КВС-0,45).

Из табл. 5.7 видно, что при производстве опытно-промышленной партии бумаги упаковочной с использованием клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н достигнуто улучшение гидрофобных, прочностных и специальных показателей качества готовой продукции по сравнению с проклейкой бумаги в кислой среде с использованием клея-пасты марки ТМ.

Получено, что при производстве картона марки НВП-0,7 в нейтральной среде гидрофобные свойства значительно улучшаются, так как впитываемость при одностороннем смачивании (покровный слой/основной слой) снижается от 42/54 до 27/33 г/м^2 , а при производстве картона марки КВС-0,45 этот показатель уменьшается от 35 до 25 г/м^2 .

Улучшение гидрофобных свойств бумаги и картона можно объяснить повышением степени удержания проклеивающих комплексов в их структуре за счет снижения дисперсности и повышения адгезионной прочности с поверхностью растительных волокон. Как видно из табл. 5.8, проклейка бумаги и картона в

нейтральной среде по разработанной технологии позволила повысить степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги упаковочной от 53–55 до 76–86%, а при производстве картона – от 28–33 до 68–78%.

Таблица 5.7

Показатели качества бумаги упаковочной, проклеенной в кислой и нейтральной средах

Вид проклеивающего материала	Способ проклейки бумаги	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Разрывная длина, м	Разрушающее усилие, Н		Влагопрочность, %
				во влажном состоянии	в сухом состоянии	
Бумага упаковочная (80 г/м ²)						
ТМАС-3Н	Нейтральная среда	24–26	Более 3450	3,1–3,5	52–62	5,7–6,1
ТМ	Кислая среда	43–54	Не более 3450	Не более 2,4	Не более 41	5,5
Бумага упаковочная (70 г/м ²)						
ТМАС-3Н	Нейтральная среда	25–31	Более 3600	3,3–3,8	55–65	5,9–6,1
ТМ	Кислая среда	45–55	Не более 3600	Не более 2,6	Не более 42	Не более 5,7

Таблица 5.8

Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона, проклеенных в нейтральной и кислой средах

Продукция	Степень удержания проклеивающих комплексов, %	
	по разработанной технологии (проклейка в нейтральной среде)	по существующей технологии (проклейка в кислой среде)
Бумага упаковочная (80 г/м ²)	76–84	53
Бумага упаковочная (70 г/м ²)	85–86	55
Картон марки НВП-0,7 ((500 ± 30) г/м ²)	74–78	33
Картон марки КВС-0,45 ((300 ± 15) г/м ²)	68–72	28

В табл. 5.9 представлены данные по оптимальному соотношению клей : электролит при производстве бумаги и картона по разработанной и существующей технологиям. Получено, что перевод процесса канифольной проклейки из кислой среды в нейтральную позволяет уменьшить расход электролита в 2,0–2,5 раза. Следствием этого является снижение содержания сульфат-ионов в оборотных и сточных водах предприятия следующим образом: при производстве бумаги упаковочной от 416,3 до 331,3–390,8 мг/л, при производстве картона марки НВП-0,7 от 382,3 до 195,4 мг/л и при производстве картона марки КВС-0,45 от 331,3 до 288,9 мг/л. Эти данные приведены в табл. 5.10.

Таблица 5.9

Оптимальное соотношение клей : электролит при производстве бумаги и картона по разработанной и существующей технологиям

Продукция	Соотношение клей : коагулянт	
	по разработанной технологии	по существующей технологии
Бумага упаковочная (80 г/м ²)	1 : 3,0	1 : 6,2
Бумага упаковочная (70 г/м ²)	1 : 3,1	1 : 4,3
Картон марки НВП-0,7 ((500 ± 30) г/м ²)	1 : 1,2	1 : 5,5
Картон марки КВС-0,45 ((300 ± 15) г/м ²)	1 : 3,1	1 : 7,8

Данные табл. 5.9 подтверждают необходимость перевода процесса проклейки бумаги и картона из кислой среды в нейтральную с экологической точки зрения, так как снижение расхода электролита позволяет значительно уменьшить содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах предприятия.

Таблица 5.10

Содержание сульфат-ионов в оборотных и сточных водах при проклейке бумаги и картона по разработанной и существующей технологиям

Место отбора пробы	Содержание сульфат-ионов, мг/л	
	по разработанной технологии (проклейка в нейтральной среде)	по существующей технологии (проклейка в кислой среде)
Сточная вода при производстве бумаги упаковочной		
Флотоловушка	331,3–390,8	416,3
Сточная вода при производстве картона марки НВП-0,7		
Флотоловушка	195,4	382,3
Оборотная вода при производстве картона марки КВС-0,45		
Подсеточная вода	288,9	331,3

Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии производства клееных видов бумаги и картона в нейтральной среде с использованием клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н. Применение клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н при производстве клееных видов бумаги и картона повышает технико-экономические и улучшает экологические показатели предприятия за счет снижения удельных расходных норм электролита в 2 раза при производстве бумаги упаковочной и в 3,5–3,9 раза при производстве картона.

Расчет ожидаемого экономического эффекта \mathcal{E}_0 , тыс. руб., проводили по формуле

$$\mathcal{E}_0 = (C_1P_1 - C_2P_2 + C_3(P_3 - P_4)) \cdot V_0, \quad (5.3)$$

где C_1, C_2 – стоимость традиционного (клея марки ТМ) и нового (клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н) проклеивающего вещества соответственно, руб./кг; P_1, P_2 – удельные расходные нормы традиционного и нового проклеивающего вещества соответственно, кг/т; C_3 – стоимость электролита (технического глинозема), руб./кг; P_3, P_4 – расходы электролита по существующей и разработанной технологиям соответственно, кг/т; V_0 – планируемый годовой объем производства бумажной и картонной продукции, т/год.

При годовом объеме производства бумаги 12 тыс. т/год и картона 8 тыс. т/год ожидаемый экономический эффект составляет 73 740,8 тыс. руб., в том числе 23 340,8 тыс. руб. при производстве бумаги и 50 400,0 тыс. руб. при производстве картона.

Таким образом, проведена опытно-промышленная выработка клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на ОАО «Лесохимик», промышленные испытания которой для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде проведены на ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин».

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. При проведении опытно-промышленных испытаний полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO) в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», подведомствен-

ного концерну «Беллесбумпром», с использованием 4000 кг полиамидной смолы (товарный продукт ПроХим DUO) выпущено 595 т высококачественных видов бумаги и картона, в том числе 222,9 т бумаги для гофрирования марки Б-2, 260 т картона для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ (топ-лайнера), 112 т бумаги для обоев марки F, соответствующих требованиям нормативной документации. Опытно-промышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и выдвинутую гипотезу о бифункциональном действии на бумагу и картон разработанной полиамидной смолы. Это объясняется присутствием в составе полиамидной смолы смоляных кислот, оказывающих гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, и азотсодержащих групп (амино- ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-$) и амидогрупп ($-\text{CONH}-$)), способствующих образованию дополнительных межволоконных связей в бумажных массах, что приводит к упрочнению бумаги и картона. Установлено, что полиамидная смола позволяет производить бумагу для гофрирования марки Б-2 и картон для плоских слоев гофрированного картона марки КПСБ с требуемой гидрофобностью и прочностью при одновременной экономии (8–15%) гидрофобизирующего (Fennosize KD 225 UP или AKD KV 150HP) и полной замене упрочняющего вещества (катионного крахмала Hi-Cat) на разработанную полиамидную смолу ПроХим DUO. Получено, что опытные партии бумаги и картона отличались от серийно выпускаемых видов продукции улучшенными некоторыми показателями качества, о чем свидетельствует повышение сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9%, а также увеличение на 2,4–5,0% механических показателей качества бумаги для обоев, а также отсутствие эффекта «расклейки» после хранения образцов бумаги/картона в течение 21–23 сут после их производства. Фактический экономический эффект при использовании полиамидной смолы при производстве бумаги и картона в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои» по состоянию на 11.05.2018 составил 995,3–1223,0 бел. руб. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии производства клееных видов бумаги и картона с использованием полиамидной смолы ПроХим DUO составит 56,7–63,7 тыс. бел. руб. (данные на 11.05.2018).

2. При проведении опытно-промышленных испытаний в условиях филиала «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК» при производстве бумаги для гофрирования марок Б-2, Б-3, крафт-бумаги мешочной полиамидная смола (товарный продукт ПроХим DUO) полностью заменила импортную смолу для повышения прочности «Флоурез DS-Q», а расход эмульсии АКД «Флоусайз-200» снижен в среднем на 10%.

3. Установлено, что производство бумаги и картона, проклеенных в нейтральной среде по разработанной технологии с использованием опытно-промышленной партии клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, обеспечивает, во-первых, уменьшение удельных расходных норм электролита в 2,0–2,5 раза, во-вторых, повышение степени удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги от 53–55 до 76–86% и в структуре картона от 28–33 до 68–78% и, в-третьих, снижение содержания сульфат-ионов в оборотных и сточных водах предприятия на 20–40 отн. %. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии производства клееных видов бумаги и картона в нейтральной среде с использованием клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» составляет 73 740,8 тыс. руб., в том числе при производстве бумаги 23 340,8 тыс. руб. и при производстве картона 50 400,0 тыс. руб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рязанова, Т. В. Продукты переработки терпеноидов живицы / Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, И. С. Почекутов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. 48. – С. 95–107.
2. Справочник лесохимика: учеб. пособие / С. В. Чудинов [и др.]. – 2-е изд. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 272 с.
3. Терпеноиды хвойных растений / В. А. Пентегова [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1987. – 96 с.
4. Пузанова, В. Ю. Терпеноиды живицы и канифоли / В. Ю. Пузанова, Б. А. Радбиль // Химия древесины. – 1988. – № 2. – С. 3–16.
5. Радбиль, Б. А. Новые направления переработки и использования живицы / Б. А. Радбиль. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. – 64 с. – (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообраб. пром-сти).
6. Радбиль, А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара / А. Б. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 5–11.
7. Журавлев, П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки / П. И. Журавлев. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 71 с.
8. Получение вторичных продуктов на основе терпеноидов живицы *Pinus sylvestries* L. / И. С. Почекутов [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – № 2. – С. 151–152.
9. González-Vila, F. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lipids from Eucalyptus Globulus Wood / F. J. González-Vila, J. M. Bautista, A. Gutiérrez // Journal of Biochemical and Biophysical Methods. – 2000. – Vol. 43. – P. 345–351.
10. Sovová, H. Super Critical Fluid Extraction from Vegetable Materials / H. Sovová, R. P. Stateva // Reviews in Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 27. – P. 79–156.
11. Brignole, E. A. Supercritical Fluid Extraction / E. A. Brignole // Fluid Phase Equilibria. – 1986. – Vol. 29. – P. 133–144.

12. Eller, F. J. Pressurized Fluids for Extraction of Cedarwood Oil from *Juniperus virginiana* / F. J. Eller, S. L. Taylor // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2004. – Vol. 52. – P. 2335–2338.

13. Arshadi, M. The Influence of Raw Material Characteristics on the Industrial Pelletizing Process and Pellet Quality / M. Arshadi, R. Gref, P. Geladi // Fuel Process Technology. – 2008. – Vol. 89, no. 12. – P. 1442–1447.

14. Arshadi, M. Supercritical Fluid Extraction (SFE) as an Effective Tool in Reducing Auto-oxidation of Dried Pine Sawdust for Power Generation / M. Arshadi, A. J. Hunt, J. H. Clark // RSC Advances. – 2012. – No. 2. – P. 1806–1809.

15. Extraction of Low-molar-mass Phenolics and Lipophilic Compounds from Pinuspinaster Wood with Compressed CO₂ / E. Conde [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – Vol. 81. – P. 193–199.

16. Measurement and Modeling of Supercritical Fluid Extraction Curves of Eucalyptus Globulus Bark: Influence of the Operating Conditions upon Yields and Extract Composition / R. M. A. Domingues [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 72. – P. 176–185.

17. Extraction of Coniferous Woods with Fluid Carbon Dioxide and Other Supercritical Fluids: pat. US 4308200 / A. Henry. – Publ. date 29.12.1981.

18. Marongiu, B. Supercritical CO₂ Extract of Cinnamomumzeylanicum: Chemical Characterization and Antityrosinase Activity / B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2007. – Vol. 55. – P. 10022–10027.

19. McDonald, E. C. Chemicals from Forest Products by Supercritical Fluid Extraction / E. C. McDonald, J. Howard, B. Bennett // Fluid Phase Equilibria. – 1983. – Vol. 10. – P. 337–344.

20. Ritter, D. C. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Southern Pine and Ponderosa Pine / D. C. Ritter, A. G. Campbell // Wood and Fiber Science. – 1991. – Vol. 23, no. 1. – P. 98–113.

21. Альтернативный способ получения сосновой живицы методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода / С. Бакиер [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2016. – № 6. – С. 7–18.

22. Surmiński, J. Składnikichemiczne i reakcje / A. Surmiński, J. Żywiczenaturalne. – Poznań: Akademia Rolnicza, 1995. – 267 s.

23. Технология лесохимических производств: учеб. для вузов / А. В. Выродов [и др.]; под общ. ред. А. В. Выродова. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 352 с.
24. Славинский, А. К. Технология лесохимических производств / А. К. Славинский, Ф. А. Медников. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 341 с.
25. Крылатов, Ю. А. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей / Ю. А. Крылатов, А. К. Страх. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – 53 с. – (Обзорная информация / Науч.-исслед. ин-т техн.-эконом. исслед. в хим. комплексе).
26. Isolation and Characterization of Abietic Acid / W. Jian Nong [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 887–888. – P. 551–556.
27. Жильников, В. И. Модифицированная канифоль / В. И. Жильников, Г. Ф. Хлопотунов. – М.: Лесная пром-сть, 1968. – 129 с.
28. Noah Halbrook, J. The Isolation of Dehydroabietic Acid from Disproportionated Rosin / J. Noah Halbrook, Ray V. Lawrence // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1966. – Vol. 31, no. 12. – P. 4246–4247.
29. Получение абиетиновой кислоты (реактива) / И. И. Бардышев [и др.] // *Гидролиз. и лесохим. пром-сть*. – 1967. – № 3. – С. 10–12.
30. Palkin, S. The Preparation of l-Abietic Acid (Schulz) and Properties of Some of Its Salts / S. Palkin, T. H. Harris // *Journal of the American Chemical Society*. – 1934. – Vol. 56, no. 9. – P. 1935–1937.
31. Harris, G. C. Resin Acids. I. An Improved Method of Isolation of Resin Acids the Isolation of a New Abietic-type Acid, Neoabietic Acid / G. C. Harris, T. F. Sanderson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – Vol. 70, no. 1. – P. 334–339.
32. Калниньш, А. Я. Синтез биологически активных веществ на базе смоляных кислот древесины / А. Я. Калниньш, Я. Г. Зандерсонс, Д. Я. Свикле // *Изв. АН ЛатвССР. Науч. обзоры*. – 1979. – № 3. – С. 108–119.
33. Галин, Ф. З. Синтез и превращения диеновых аддуктов смоляных кислот / Ф. З. Галин, О. Б. Флехтер, Е. В. Третьякова // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 1–21.
34. On the Skin Sensitisation Potential of Rosin and Oxidised Rosin / P. A. Botham [et al.] // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 2008. – No. 52. – P. 257–263.

35. Muellner, U. Behavior of Terpene Peroxides from Abietic Acid in the Presence of Heme and Non-Heme Iron (II) / U. Muellner, A. Huefner, E. Haslinger // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – P. 3893–3899.
36. Catehols from Abietic Acid: Synthesis and Evaluation as Bioactive Compounds / B. Gigante [et al.] // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2003. – Vol. 11. – P. 1631–1638.
37. Соли спиро-производных бензо[f]хинолина и ряда природных карбоновых кислот / Е. А. Дикусар [и др.] // *Химия природных соединений*. – 2006. – № 1. – С. 94–95.
38. First Synthesis of Picealactone C. A New Route Toward Taxodione-Related Terpenoids from Abietic Acid / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48, no. 6. – P. 989–992.
39. Efficient Synthesis of the Key Intermediate Triptophenolide Methyl Ether for the Synthesis of (–)-Triptolide / B. Zhou [et al.] // *Tetrahedron*. – 2010. – Vol. 66. – P. 5396–5401.
40. Regioselective Routes Towards 14-Hydroxyabietane Diterpenes. A Formal Synthesis of Immunosuppressant (–)-Triptolide from (+)-Abietic Acid / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 63, no. 45. – P. 11204–11212.
41. Abdulla, M. M. Anti-inflammatory Activity of Heterocyclic Systems Using Abietic Acid as Starting Material / M. M. Abdulla // *Chemical Monthly*. – 2008. – Vol. 139. – P. 697–705.
42. Synthesis and Biological Evaluation of Abietic Acid Derivatives / Miguel A. Gonzalez [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. – 2009. – Vol. 44. – P. 2468–2472.
43. Синтез и исследование комплекса меди с абиединовой кислотой / А. Ильдиц [и др.] // *Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Естеств. наук*. – 2007. – № 3. – С. 44–47.
44. Functionalized Nitrogen- and Phosphorus-containing Salts of Cycloalkanecarboxylic and Carboranecarboxylic Acids / E. A. Dikumar [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2005. – Vol. 75, no. 1. – P. 58–68.
45. Tanaka, R. Cancer Chemopreventive Activity of «Rosin» Constituents of *Pinus* Spez. and Their Derivatives in Two-stage Mouse Skin Carcinogenesis Test / R. Tanaka, H. Tokuda, Y. Ezaki // *Phyto-medicine*. – 2008. – Vol. 15. – P. 985–992.
46. Четвертичные аммониевые соединения на основе смоляных кислот и канифоли, обладающие фунгицидными, бактерицид-

ными и поверхностно-активными свойствами: пат. RU 2256649 / С. Р. Кушнир, Б. А. Радбиль, А. Б. Радбиль. – Опубл. 20.07.2005.

47. Препаративный синтез функционально замещенных эфиров дегидроабиетиновой и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислот / Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74, № 8. – С. 1360–1364.

48. New Route to 15-Hydroxydehydroabietic Acid Derivatives: Application to the First Synthesis of Some Bioactive Abietane and Nor-Abietane Type Terpenoids / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47, no. 15. – P. 2577–2580.

49. Синтез и биологическая активность азометинов на основе дегидроабиетиламина и производных бензальдегида / Сяопин Жао [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 8. – С. 1334–1336.

50. Синтез изоцианатов дитерпеновых кислот / Н. В. Борисова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 21–27.

51. Четвертичные аммониевые соединения на основе смоляных кислот и канифоли и их коллоидно-химические и биоцидные свойства / Б. А. Радбиль [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 5. – С. 837–842.

52. Synthesis and Biological Evaluation of Dehydroabietic Acid Derivatives / Miguel A. Gonzalez [et al.] // European Journal of Medical Chemistry. – 2010. – Vol. 45. – P. 811–816.

53. Girotra, N. N. Studies in the Conversion of Podocarpic Acid to Atisine / N. N. Girotra, L. H. Zalkow // Tetrahedron. – 1965. – Vol. 21. – P. 101–113.

54. Высшие терпены в синтезе хиральных фосфор- и азотсодержащих лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметричных реакций / А. Г. Толстикова [и др.] // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Т. 2, № 7. – С. 1–8.

55. Синтез дитерпеновых алкалоидов нового структурного типа из малеопимаровой кислоты / С. В. Чернов [и др.] // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 423, № 3. – С. 350–354.

56. Бей, М. П. Синтез новых амидов и имидов малеопимаровой кислоты / М. П. Бей, А. П. Ювченко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 1. – С. 74–78.

57. Functionally Substituted N- and P-containing Salts of Resinous and Bile Acids / E. A. Dikusar [et al.] // Chemistry of Natural Compounds. – 2003. – Vol. 39, no. 3. – P. 280–284.

58. Synthesis of Nontrivial Quinopimaric Acid Derivatives by Oxidation with Dimethyldioxirane / O. B. Kazakova [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – Vol. 51. – P. 1832–1835.

59. Пузырев, С. А. Применение гидрированной и диспропорционированной канифоли для проклейки бумаги / С. А. Пузырев, С. А. Седов // *Сб. тр. ВНИИБ*. – 1970. – № 56. – С. 75–83.

60. Бардышев, И. И. Гидрирование канифоли / И. И. Бардышев // *Синтетические продукты из канифоли и скипидара: труды Всесоюз. науч.-техн. совещания по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара*. – М.: Наука и техника, 1964. – С. 27–37.

61. Бронникова, Г. В. Продукты на основе канифоли и скипидара / Г. В. Бронникова, В. Я. Падерин, А. И. Седелников. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. – 60 с. – (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообраб. пром-сти).

62. Полуйко, Е. Г. Способ получения диспропорционированной канифоли / Е. Г. Полуйко, Н. П. Зыкова, Е. Н. Паршуков. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1982. – С. 13–14. – (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообраб. пром-сти).

63. Новый способ диспропорционирования канифоли / И. И. Бардышев [и др.] // *Гидролизная и лесохимическая промышленность*. – 1969. – № 4. – С. 9–10.

64. Способ получения эмульгатора диспропорционированием ненасыщенных кислот: пат. RU 2174994 / А. В. Гусев, В. Д. Конюшенко, В. А. Привалов, А. В. Рачиский, А. В. Солдатенко, А. Е. Шевченко, В. Н. Папков, Н. П. Титов, М. Я. Цырлов. – Оpubл. 20.10.2001.

65. Disproportion of Unsaturated Acids: pat. GB 2060637 / D. G. Timms. – Publ. date 07.05.1981.

66. Method of Isomerizing Fatty Acids Having an Isolated Diene Structure and Disproportioning Rosin Acids Having Conjugated Diene Structure: pat. US 3943118A / T. P. Lehtinen. – Publ. date 09.03.1976.

67. Process for Isomerizing and Disproportioning a Tall Oil Product: pat. GB 1444430 / T. P. Lehtinen. – Publ. date 23.06.1976.

68. Крылатов, Ю. А. Материалы для проклейки бумаги и картона / Ю. А. Крылатов, И. Н. Коверницкий. – М.: Лесная пром-сть, 1982. – 84 с.

69. Шляшинский, Р. Г. Диспропорционирование талловой канифоли / Р. Г. Шляшинский // Исследования и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства: тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф., Архангельск, 28 июня – 1 июля 1983 г. / редкол.: А. Ю. Клюев, Б. Г. Ударов. – Архангельск, 1983. – С. 88–89.

70. Шляшинский, Р. Г. О диспропорционировании талловой канифоли / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, Б. Г. Ударов // Химия древесины. – 1983. – № 4. – С. 25–29.

71. Способ диспропорционирования канифоли / В. П. Нестеренко [и др.]. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1982. – С. 6–7. – (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообраб. пром-сти).

72. Process to Produce Disproportionated Rosin Based Emulsifier for Emulsion Polymerization: pat. US 6087318 / J. Y. Jadhav. – Publ. date 11.06.2000.

73. Sposob dysproporcjonowania kalafonii polinienasyconych kwasow tluszczowych oraz ich mieszanin: pat. PL 143038 / Z. Miara, J. Wojcik, J. Wachniew, M. Klaczak, J. Slosarczyk, J. Kulis. – Publ. date 11.02.1986.

74. Disproportionation of Unsaturated Acids: pat. US 4481145 / D. G. Timms, H. Groud. – Publ. date 06.11.1984.

75. Disproportionation of Unsaturated Acids in Rosin or Tall Oil: pat. US 4659513 / M. G. Joao. – Publ. date 21.04.1987.

76. Способ диспропорционирования талловой канифоли: пат. RU 2181741 / Т. П. Горбунов, О. В. Злобин, К. С. Макелян, В. А. Пашин, В. Я. Падерин, Х. В. Хачаторян. – Оpubл. 27.04.2002.

77. Способ получения модифицированного эфира канифоли: пат. RU 2074873 / В. Я. Падерин, Т. Г. Горюнова, Т. Н. Александрова, С. Н. Рябчиков, О. В. Злобин, В. А. Пашин, З. Л. Чистякова, Л. И. Смирнова, А. И. Голуб, Г. Ф. Савиных, Н. И. Костина, Г. Б. Зубкова, Н. Р. Матюнин. – Оpubл. 10.03.1997.

78. Disproportionation of Rosin: pat. US 3377334 / J. J. McBride, C. G. Wheelus. – Publ. date 09.04.1968.

79. Treatment of Rosin with Anarylthiol: pat. US 3649612 / R. Pierre, F. Scharrer. – Publ. date 14.03.1972.

80. Скворцова, Г. Е. Химические превращения смоляных кислот в присутствии арилтиолов / Г. Е. Скворцова, А. М. Чащин // Химия древесины. – 1983. – № 4. – С. 76–78.

81. Способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот: пат. RU 2144527 / Б. А. Радбиль, В. А. Чупрова, Б. А. Золин, В. И. Климанский, Ю. П. Баженов, И. Ш. Насыров, Р. Х. Рахимов, П. И. Кутузов. – Оpubл. 20.01.2000.

82. Kinetics of the Catalytic Isomerization and Disproportionation of Rosin over Carbon-supported Palladium / W. Linlin [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 152. – P. 242–250.

83. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 180574 СССР / М. С. Немцов, И. И. Радченко, М. И. Рыскин, С. Л. Фишер, Ф. С. Шендерович. – Оpubл. 26.03.1966.

84. Способ диспропорционирования канифоли и смоляных кислот: пат. RU 2081143 / Б. А. Радбиль, Е. Ф. Шалагина, Г. А. Скворцова, В. А. Семиколенов. – Оpubл. 10.06.1997.

85. Катализатор для диспропорционирования канифоли и способ его получения: пат. RU 2056939 / А. С. Лисицин, А. В. Романенко, В. А. Лихолобов, В. А. Радионов. – Оpubл. 27.03.1996.

86. Study on Catalytic Disproportionation of Pine Gum over Pd/C / W. Linlin [et al.] // Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities. – 2007. – Vol. 21, no. 5. – P. 784–789.

87. Способ диспропорционирования канифоли: пат. RU 2055848 / Т. И. Мотренко, В. И. Вижняев, А. К. Сухоруков. – Оpubл. 10.03.1996.

88. Способ получения диспропорционированной канифоли: пат. RU 2059680 / Т. И. Мотренко, Н. И. Заможский, Ю. А. Сергеев. – Оpubл. 10.05.1996.

89. Высокопористый ячеистый катализатор с кислотными свойствами для модифицирования канифоли: пат. RU 2329866 / А. Р. Козлов, В. Н. Грунский, А. В. Песпалов, И. А. Козлов, В. П. Градов, Н. В. Ходов, А. Ф. Куимов, Т. И. Долинский. – Оpubл. 27.07.2008.

90. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 763420 СССР / В. П. Нестеренко, В. А. Астахов, А. И. Ламоткин. – Оpubл. 15.09.1980.

91. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов /

А. С. Лисицын [и др.] // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1, № 4. – С. 140–153.

92. Бардышев, И. И. Полимеризованная канифоль и применение ее в промышленности / И. И. Бардышев, Е. Б. Смирнова, Е. Г. Полуйко // Синтетические продукты из канифоли и скипидара: труды Всесоюз. науч.-техн. совещания по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. – М.: Наука и техника, 1964. – С. 45–55.

93. Пузырев, С. А. Полимеризованная канифоль для проклейки бумаги / С. А. Пузырев А. В. Седов // Бумажная пром-сть. – 1966. – № 3. – С. 11–12.

94. Способ изготовления клея: а. с. 472143 СССР / А. М. Чущо, П. Ф. Белогуров, В. С. Панков. – Оpubл. 12.09.1975.

95. Плюснин, В. Г. Бумажный клей из твердых смол, модифицированных фтористым водородом / В. Г. Плюснин, Л. Б. Радина, И. А. Лебедева // Бумажная пром-сть. – 1970. – № 9. – С. 5–7.

96. Крылатов, Ю. А. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей / Ю. А. Крылатов, А. К. Страх // Междунар. система науч. и техн. информ. по химии и хим. пром-сти. – М., 1981. – Вып. 19. – 55 с.

97. Parkin, B. A. Catalyst-Solvent Systems for Dimerization of Abietic Acid and Rosin / B. A. Parkin, W. H. Schuller // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1972. – No. 11. – P. 156–158.

98. Dimerization of Abietic Acid for the Design of Renewable Polymers by ADMET / A. Llevot [et al.] // European Polymer Journal. – 2015. – Vol. 67. – P. 409–417.

99. Арбузов, Б. А. О присутствии конъюгированных связей в абиетиновой кислоте / Б. А. Арбузов // Журнал органической химии. – 1932. – Т. 2, № 8. – С. 806–813.

100. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. – 2015. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 154–164.

101. Получение и применение малеиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 1. – С. 75–81.

102. Галин, Ф. З. Синтез и превращения диеновых аддуктов смоляных кислот / Ф. З. Галин, О. Б. Флехтер, Е. В. Третьякова //

Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 3–13.

103. Гольдберг, М. М. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: справ. пособие / М. М. Гольдберг. – М.: Химия, 1978. – 512 с.

104. Бронникова, Г. В. Лесохимия и подсочка / Г. В. Бронникова. – М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1981. – С. 7. – (Обзорная информация / Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информации по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообраб. пром-сти).

105. Синтез и бактерицидная активность амидов дегидроабиетиновой кислоты / Сяопин Жао [и др.] // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 91–94.

106. Способ получения кватернизированных сложных эфиров карбоновых кислот и аминок спиртов: а. с. 793998 СССР / Я. Г. Зандерсон, А. Т. Тарденака, Р. М. Балодэ, М. К. Бамберга. – Оpubл. 07.08.1981.

107. Блинушова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинушова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.

108. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.

109. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 3-е изд., перераб. – М.: Лесная пром-сть, 2006. – 696 с.

110. Хованский, В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие / В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб.: СПбГТУРП, 2013. – 151 с.

111. Крылатов, Ю. А. Проклейка бумаги / Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 288 с.

112. Седов, А. В. Модифицированные виды канифоли / А. В. Седов // Бумажная пром-сть. – 1974. – № 6. – С. 16–18.

113. Способ получения укрепленного клея: пат. ВУ 1577 / 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. – Оpubл. 30.03.1997.

114. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. RU 210578 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. И. Титов,

Р. И. Зеленина, Ю. П. Клюев, С. С. Пуят, И. В. Турчанинова, И. В. Антонович. – Оpubл. 27.02.1998.

115. Nie, Y. Sonochemical Synthesis of Maleated Rosin / Y. Nie, X. Yao, F. Lei // *Chines Journal of Chemistry Engineering*. – 2008. – No. 16. – P. 365–368.

116. El-Ghazawy, R. A. Rosin Based Epoxy Coating: Synthesis, Identification and Characterization / R. A. El-Ghazawy // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 69. – P. 403–415.

117. Способ получения канифольного модифицированного продукта для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде: пат. ВУ 8881 / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер, Ж. В. Бондаренко, Н. В. Жолнерович. – Оpubл. 24.10.2006.

118. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: пат. ВУ 2820 / А. И. Ламоткин, А. А. Комаров, Н. В. Черная, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. В. Павлович. – Оpubл. 30.06.1999.

119. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 624 с.

120. Study on Synthesis and Performance of Rosin-derived Polyamide as Epoxy Curing Agent / Z. Mi [et al.] // *Journal of Forest Products and Industries*. – 2013. – No. 2. – P. 5–11.

121. Синтез хлорангидрида дегидроабиетиновой кислоты / С. Р. Кушнир [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1845–1847.

122. Борисова, Н. В. Синтез и химические свойства изоцианатов на основе смоляных кислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Н. В. Борисова. – Н. Новгород, 2006. – 106 л.

123. Synthesis and Biological Evaluation of Abietic Acid Derivatives / M. A. Gonzalez [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. – 2009. – Vol. 44. – P. 2468–2472.

124. Piispanen, P. S. Synthesis and Characterization of Dehydroabietic Acid Derivatives Suitable for Surfactant Synthesis / P. S. Piispanen, B. Hedman, T. Norin // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2002. – Vol. 5, no. 2. – P. 165–168.

125. Синтез пимарил-1-изоцианата / С. Р. Кушнир [и др.] // *Вестник Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского*. – 2004. – № 1. – С. 31–36.

126. Preparation of Dehydroabietyl amino Acids and Their Salts as Surfactants: pat. Japanese 61212547 / R. Fujii, M. Okumura, M. Kine. – Publ. date 12.08.1986.

127. 2-Aminoethanol Salt of Dehydroabietic Acid: pat. US 3737453 / N. J. Hallbrook, R. V. Lawrence. – Publ. date 05.06.1973.

128. Bicu, I. Water Soluble Polymers from Diels-Alder Adducts of Abietic Acid as Paper Additives / I. Bicu, F. Mustata // *Macromolecular Material and Engineering*. – 2000. – No. 280/281. – P. 47–53.

129. Кожевников, С. Ю. Химия и технологии СКИФ для бумаги / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский. – М.: Москов. гос. ун-т леса, 2010. – 91 с.

130. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминокальдегидных олигомеров / С. М. Тарасов [и др.] // *Лесной вестник*. – 2010. – № 5. – С. 152–156.

131. Тарасов, С. М. Модификация аминокальдегидных олигомеров современными поверхностно-активными веществами / С. М. Тарасов, В. И. Азаров, А. М. Иванова // *Лесной вестник*. – 2012. – № 2. – С. 130–134.

132. Осипов, П. В. Совершенствование производства продукции со свойствами влагостойкости / П. В. Осипов // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2012. – № 7. – С. 56–59.

133. Амидоэпихлоргидриновые смолы. Методы получения и их свойства / Р. Н. Загидуллин [и др.] // *Химическая промышленность*. – 2011. – Т. 88, № 5. – С. 257–266.

134. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – № 10. – С. 363–366.

135. Осипов, П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях / П. В. Осипов // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2011. – № 3. – С. 74–77.

136. Амиды фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона / М. В. Андрюхова [и др.] // *Труды БГТУ*. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 33–35.

137. Получение амидов фумаровой кислоты как химических добавок в технологии бумаги и картона / М. В. Андрюхова [и др.] // *Технология органических веществ: тез. докл. 76-й науч.-техн.*

конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февр. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2012. – С. 3.

138. Способ получения амидоэпихлоргидриновой смолы: пат. RU 2065454 / Р. Н. Загидуллин, З. Г. Расулев, Л. С. Абдрафикова, В. Е. Гурьянов, Н. В. Сарана, А. С. Скачков. – Оpubл. 20.08.1996.

139. Способ получения амидоэпихлоргидриновой смолы: пат. RU 2084466 / Р. Н. Загидуллин, З. Г. Расулев, Л. С. Абдрафикова, В. Е. Гурьянов, Н. В. Сарана, А. С. Скачков. – Оpubл. 20.07.1997.

140. Способ получения амидоэпихлоргидриновой смолы: пат. RU 2065453 / Р. Н. Загидуллин, З. Г. Расулев, Л. С. Абдрафикова, В. Е. Гурьянов, Н. В. Сарана, А. С. Скачков. – Оpubл. 20.08.1996.

141. Блинушова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинушова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.

142. Способ изготовления крахмального связующего для изготовления бумаги: пат. RU 2026913 / Я. Е. Диклер, А. Т. Олейник, А. А. Буровихин. – Оpubл. 20.01.1995.

143. Способ производства катионного кукурузного крахмала: пат. RU 2430928 / С. А. Куценко, А. Ю. Винокуров, Ю. А. Седов. – Оpubл. 10.10.2011.

144. Способ получения катионного крахмала для бумажной промышленности сухим методом: пат. ВУ 17335 / С. М. Бутрим, Т. Д. Бильдюкевич, Н. С. Бутрим, Т. Л. Юркштович. – Оpubл. 28.02.2013.

145. Спосіб модифікування крохмалів: пат. UA 9815 / М. Д. Гомяля, Т. О. Шаблій, О. С. Коваль. – Оpubл. 17.10.2005.

146. Специализированные виды катионного крахмала для бумажного производства / В. В. Лапин [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 11–12. – С. 23–25.

147. Куренков, В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 5. – С. 48–53.

148. Кожевников, С. Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С. Ю. Кожевников, С. Л. Андреева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 177–182.

149. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 165–168.

150. Азотсодержащие полимеры в технологии бумаги с улучшенными прочностными характеристиками / В. Л. Флейшер [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. А. Левицкий [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 219–222.

151. Nie, Y. Sonochemical Synthesis of Maleated Rosin / Y. Nie, X. Yao, F. Lei // *Chines Journal of Chemistry Engineering*. – 2008. – No. 16. – P. 365–368.

152. Черная, Н. В. Синтез и свойства амидов на основе абиеиновой кислоты и диэтилентриамина / Н. В. Черная, В. Л. Флейшер // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 2. – С. 108–111.

153. Флейшер, В. Л. Синтез и свойства продукта взаимодействия канифоли и диэтилентриамина / В. Л. Флейшер, М. В. Андрюхова, Д. С. Макарова // Труды БГТУ. – 2013. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 156–158.

154. Флейшер, В. Л. Исследование процесса модификации смоляных кислот канифоли диэтилентриамином / В. Л. Флейшер, М. В. Андрюхова, Д. С. Макарова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. А. Левицкий [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 183–186.

155. Флейшер, В. Л. Технология амидоэфиров канифоли для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / В. Л. Флейшер. – Минск, 2005. – 153 л.

156. Андрюхова, М. В. Синтез и свойства сополимеров дикарбоновых кислот, полиамина и амидов смоляных кислот канифоли / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер // *Технология – 2016: материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 22–23 апр. 2016 г.: в 2 ч. / Восточноукраин. нац. ун-т им. В. Даля; сост.: В. Ю. Тарасов*. – Северодонецк, 2016. – Ч. 1. – С. 12–14.

157. Андрюхова, М. В. Синтез и свойства сополимеров на основе дикарбоновых кислот и диэтилентриамин, модифицированных амидами смоляных кислот канифоли / М. В. Андрюхова // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2016: сборник материалов конференций / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова; сост. Н. В. Баталова. – Архангельск: ИД САФУ, 2016. – С. 1305–1308.

158. Флейшер, В. Л. Перспективы использования бифункциональных полимеров в технологии бумаги и картона / В. Л. Флейшер, М. В. Андрюхова, Н. И. Богданович // Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажной промышленности: технология, оборудование, химия: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 4–6 апр. 2017 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 94–97.

159. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1999. – 704 с.

160. Флейшер, В. Л. Новые азотсодержащие производные смоляных кислот канифоли в технологии бумаги и картона / В. Л. Флейшер, М. В. Андрюхова, Н. И. Богданович // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., посвященной памяти проф. В. И. Комарова, Архангельск, 14–16 сент. 2017 г. / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова; сост. Я. В. Казаков. – Архангельск, 2017. – С. 294–297.

161. Андрюхова, М. В. Исследование устойчивости растворов полиамидной смолы на основе янтарной кислоты и диэтилентриамин, модифицированной аминоксидами смоляных кислот канифоли / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 1. – С. 64–67.

162. Способ получения полиамидной смолы: пат. ВУ 21140 / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Е. П. Шишаков, Д. С. Макарова, М. В. Андрюхова, С. А. Гордейко. – Опубл. 30.06.2017.

163. Импортзамещающая технология получения и применения полиамидной смолы с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу и картон / В. Л. Флейшер [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 72–83.

164. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.

165. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров / А. И. Шатенштейн [и др.]. – М.: Химия, 1964. – 188 с.

166. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.

167. Андрюхова, М. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 99–106.

168. Казакевич, А. А. Исследование процесса флокуляции волокнистых суспензий при производстве санитарно-гигиенической бумаги в условиях ИП «Мюникс» ООО / А. А. Казакевич, Н. В. Черная, В. Л. Флейшер // Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 4–14 фев. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 16–17.

169. Флейшер, В. Л. Получение и исследование продуктов взаимодействия канифоли с аминспиртами / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 106–110.

170. Бардышев, И. И. Получение пентаэритритового эфира канифоли / И. И. Бардышев, В. В. Фефилов // Журнал прикладной химии. – 1947. – Т. 15, № 3. – С. 265–267.

171. Инертные эфиры канифоли и способ их получения. – Экспресс-информация по зарубежным источникам. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. – С. 1–5.

172. Кинетические закономерности этерификации канифоли глицерином: сб. тр. / Лесотехн. акад.; редкол.: В. А. Выродов [и др.]. – Л.: ЛТА, 1986. – С. 64–67.

173. Флейшер, В. Л. Синтез аминоэтилового эфира абиетиновой кислоты / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин, С. А. Ламоткин // Новые технологии в химической промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 нояб. 2002 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2002. – С. 180–183.

174. Флейшер, В. Л. Синтез и свойства эфиров абиетиновой кислоты с аминспиртами / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 44–47.

175. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 320 с.

176. Флейшер, В. Л. Хроматографическое разделение продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 137–139.

177. Попа, Д. П. Бумажная хроматография аминотерпеноидов / Д. П. Попа // Изв. акад. наук Молдавской ССР. – 1963. – № 9. – С. 82–83.

178. Изучение динамики накопления индивидуальных компонентов при взаимодействии смоляных кислот талловой канифоли с моноэтаноламином / А. И. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIX. – С. 173–175.

179. Эмсли, Дж. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. В 2 т. Т. 1 / Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф; под ред. В. Ф. Быстрова, Ю. Н. Шейнкера. – М.: Мир, 1968. – 630 с.

180. Ершов, Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б. А. Ершов, А. И. Кольцов. – М.: Химия, 1983. – 272 с.

181. Синтез и исследование биологической активности производных смоляных кислот. 1. Некоторые N,N-бис-(2-хлорэтил)-аминопроизводные смоляных кислот / Л. Б. Радина [и др.] // Химико-фармакологический журнал. – 1971. – № 10. – С. 21–24.

182. Флейшер, В. Л. Изучение термической стабильности продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с аминоспиртами / В. Л. Флейшер, А. И. Ламоткин // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 103–105.

183. Кудрявцева, Г. И. Полиамидные волокна / Г. И. Кудрявцева, М. П. Носов, А. В. Волохина. – М.: Химия, 1976. – 264 с.

184. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деградации полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

185. Разработка рецептуры клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги в нейтральной среде / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 132–136.

186. Фролов, Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
187. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. ВУ 8538 / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер. – Опубл. 27.06.2006.
188. Опытное-промышленное производство высокосмоляного клея с улучшенными проклеивающими свойствами / В. Л. Флейшер [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 67–71.
189. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
190. Цюрупа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии / Н. Н. Цюрупа. – М.: Высш. шк., 1963. – 163 с.
191. Воюцкий, С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 137 с.
192. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.
193. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.
194. Малахова, А. Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я. Малахова. – Минск: Выш. шк., 1981. – 304 с.
195. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 348 с.
196. Мартынов, Г. А. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах / Г. А. Мартынов, В. М. Муллер. – М.: Химия, 1972. – 135 с.
197. Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 160–166.
198. Промышленные испытания разработанной технологии проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 71–77.

Научное издание

Флейшер Вячеслав Леонидович
Черная Наталья Викторовна

**МОДИФИЦИРОВАННАЯ
КАНИФОЛЬ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА
И ПРИМЕНЕНИЕ**

Монография

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 23.12.2019. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 17,7. Уч.-изд. л. 18,3.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.