

УДК 676.044:665.947.2

**В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина**

Белорусский государственный технологический университет

**КАНИФОЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИМ  
И УПРОЧНЯЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА БУМАГУ**

В настоящее время перспективным направлением развития технологии производства бумаги и картона является создание функциональных веществ, обладающих одновременно и гидрофобизирующим, и упрочняющим действием на бумагу.

Синтезированы композиции на основе малеинизированной канифоли, адипиновой кислоты, диэтиленetriamina и гидроксида натрия, содержащие в составе азотсодержащие группы, способные образовывать прочные водородные связи с волокнами целлюлозы, а также смоляные кислоты, придающие бумаге гидрофобные свойства. Изготовлены образцы бумаги с использованием синтезированных канифольных композиций. Для сравнения изготовлены образцы бумаги без введения химических веществ и с добавлением импортной канифольной дисперсии FennoSize KD 225 YP. Проведены физико-механические испытания полученных образцов бумаги.

Установлено, что перспективным гидрофобизирующим и упрочняющим веществом является композиция с кислотным числом 10,53 мг КОН/г и содержанием сухих веществ и свободных смоляных кислот 26,84 и 36,65% соответственно, использование которой позволяет увеличить разрушающие усилия бумаги в сухом и влажном состояниях, снизить впитываемость на 28,30–60,71%, увеличить влагопрочность на 24,48–38,64% по сравнению с импортной канифольной дисперсией FennoSize KD 225 YP, при этом разрывная длина остается на том же уровне. Введение в бумажную массу канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в. позволяет получить образцы бумаги с такими же физико-механическими показателями, как у образцов, изготовленных с использованием клея FennoSize в количестве 0,25% от а. с. в.

**Ключевые слова:** канифольная композиция, бумага, гидрофобизация, упрочнение, разрывная длина.

**V. L. Fleisher, Ya. V. Borkina**

Belarusian State Technological University

**ROSIN COMPOSITION WITH HYDROPHOBIC  
AND HARDENING EFFECT ON PAPER**

Currently, a promising direction in the development of technology for paper production is the creation of a functional substances that have both hydrophobic and hardening effects on paper.

Compositions based on maleinated rosin, adipic acid and Diethylenetriamine and sodium hydroxide containing nitrogen-containing groups capable of forming strong hydrogen bonds with cellulose fibers, as well as resin acids, giving hydrophobic properties to paper. Paper samples were made using synthesized rosin compositions. For comparison, samples of paper without the introduction of chemicals and with the addition of imported rosin dispersion FennoSize KD 225 YP were used. Physical and mechanical tests of the obtained paper samples were carried out. It was found that a promising hydrophobizing and strengthening agent is a composition with an acid number of 10.53 mg KOH/g and a content of dry substances and free resin acids of 26.84 and 36.65%, respectively, the use of which allows to increase the destructive forces of paper in dry and wet conditions, reduce the absorbance by 28.30–60.71%, increase the moisture strength by 24.48–38.64% compared to imported rosin dispersion FennoSize KD 225 YP, while the breaking length remains at the same level. Introduction to the paper mass of rosin komposition in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber allows to obtain paper samples with the same physical and mechanical characteristics as those produced using fennoSize glue in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber.

**Key words:** rosin composition, paper, hydrophobization, hardening, breaking length.

**Введение.** В настоящее время для получения широкого ассортимента бумаги и картона высокого качества широко используются различные функциональные вещества.

Проклейка бумаги и картона чаще всего осуществляется с использованием димеров

алкилкетенов (АКД) различных марок (например, Aguapel, Думар, UltraSaiz, Hydrores), которые обладают рядом преимуществ: возможность проведения процесса проклейки в кислой, нейтральной и щелочной средах, относительно низкий расход (0,1–0,5%), снижение образования

отложений, снижение нежелательного эффекта скольжения, обеспечение высоких показателей качества бумаги и картона. Несмотря на все достоинства, они имеют и недостатки: низкая устойчивость при хранении, разрушение при низких температурах, проблемы при утилизации, высокая температура сушки бумаги (для ускорения реакции взаимодействия между АКД и целлюлозой) [1]. Для замены дорогостоящих импортных проклеивающих материалов могут использоваться материалы на канифольной основе [2]. Интерес представляют продукты на основе модифицированной канифоли, применение которых возможно и в кислой, и в нейтральной среде, а также позволяет снизить температуру сушки бумаги на 10–15°C. Кроме того, такие проклеивающие материалы имеют больший срок хранения и большую эффективность действия.

Вместе с тем актуальным направлением исследований остается упрочнение бумаги. Традиционно для этой цели используются карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы, различные полимерные материалы. Данные соединения имеют в своем составе азотсодержащие группы  $-NH_2$  и  $-NH-$ , образующие дополнительные межволоконные связи [3–5].

В настоящее время для получения высококачественных видов бумаги и картона используют бинарные системы, состоящие из упрочняющего и гидрофобизирующего веществ.

В связи с этим существует необходимость разработки продуктов, обладающих одновременно гидрофобизирующими и упрочняющими свойствами на бумагу.

**Основная часть.** Цель работы – разработка методики синтеза канифольной композиции, обладающей проклеивающими и упрочняющими свойствами на бумагу.

Было выдвинуто предположение, что такое бифункциональное вещество в своей структуре должно сочетать одновременно амино- и амидо-группы, способные электростатически взаимодействовать с активными гидроксильными группами целлюлозы, образуя дополнительные межволоконные водородные связи, что приводит к повышению прочности бумаги и картона, и смоляные кислоты, которые способствуют улучшению гидрофобных свойств бумаги [6].

В качестве исходного сырья для получения канифольной композиции использовали канифоль живичную высшего сорта (ГОСТ 19113–84), малеиновый ангидрид (ГОСТ 11153–75), диэтилентриамин (98%; Acros Organics), адипиновую кислоту (ГОСТ 10558–80), гидроксид натрия (ТУ ВУ 100122846.004–2013).

Схема получения канифольной композиции представлена на рис. 1.

Синтез канифольной композиции осуществляли в несколько стадий.

*Стадия 1. Получение малеинизированной канифоли.* Малеинизированную канифоль получали конденсацией живичной канифоли с малеиновым ангидридом, который брали в количестве 5 мас. % от массы канифоли. Процесс проводили при температуре 180–190°C в течение 3 ч. Малеинизированная канифоль содержала в своем составе малеопимаровую кислоту – продукт взаимодействия левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом.

*Стадия 2. Поликонденсация адипиновой кислоты с диэтилентриамином.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, ловушкой Дина – Старка и прямым холодильником, помещали необходимое количество диэтилентриамин и при постоянном перемешивании порциями загружали адипиновую кислоту. Реакцию проводили при температуре 145–160°C в течение 3 ч.

*Стадия 3. Взаимодействие полиамида адипиновой кислоты и диэтилентриамин с малеинизированной канифолью.* К полученному полимеру при постоянном перемешивании добавляли малеинизированную канифоль. Продолжительность второй стадии составляла 3 ч при температуре 160°C.

*Стадия 4. Взаимодействие полученного продукта с 5%-ным раствором щелочи.* Температуру реакционной массы снижали до 130–140°C и добавляли расчетное количество 5%-ного раствора гидроксида натрия. Продолжительность третьей стадии составляла около 1,0–1,5 ч при температуре 90–100°C. В соответствии с разработанной методикой было получено 5 образцов с различными мольными соотношениями диэтилентриамин, адипиновой кислоты, малеинизированной канифоли и гидроксида натрия, которые представлены в табл. 1.

Образцы канифольной композиции представляли собой вещества коричневого цвета, вязкой консистенции, хорошо растворимые в воде. Для всех продуктов были определены физико-химические показатели (табл. 2). Наблюдаемое образование пены при растворении в воде свидетельствовало о наличии в составе полученных продуктов резинатов натрия (канифольное мыло), образующихся на третьей стадии синтеза (при добавлении 5%-ного раствора гидроксида натрия) при взаимодействии свободных смоляных кислот и гидроксида натрия.

Для оценки эффективности действия полученных продуктов были изготовлены образцы бумаги массемкостью 60 г/м<sup>2</sup>.

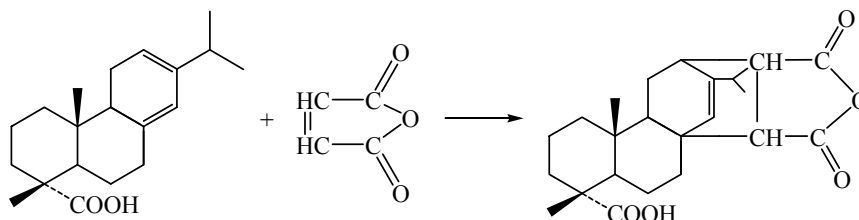
В качестве волокнистого сырья использовали целлюлозу сульфатную беленую из листовых пород древесины (ГОСТ 28172–89).

Подготовку 1%-ной волокнистой суспензии осуществляли путем роспуска и размола модельной целлюлозы. Роспуск целлюлозы производили в дезинтеграторе марки БМ-3, куда помещали 1500 см<sup>3</sup> воды и 15 г а. с. в. Продолжительность процесса роспуска составляла 10 мин.

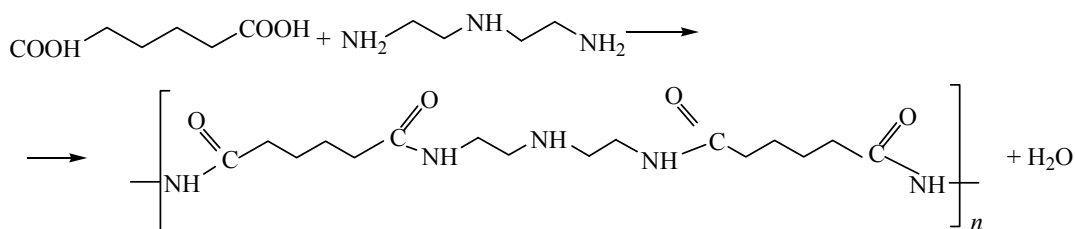
Размол распущенной целлюлозы проводили в лабораторном ролле до степени помола  $(36 \pm 2)^\circ\text{ШР}$ .

Для введения в волокнистую суспензию использовали 0,1%-ные водные растворы клеевых композиций. Расход изменяли от 0,136 до 1,5% от а. с. в.

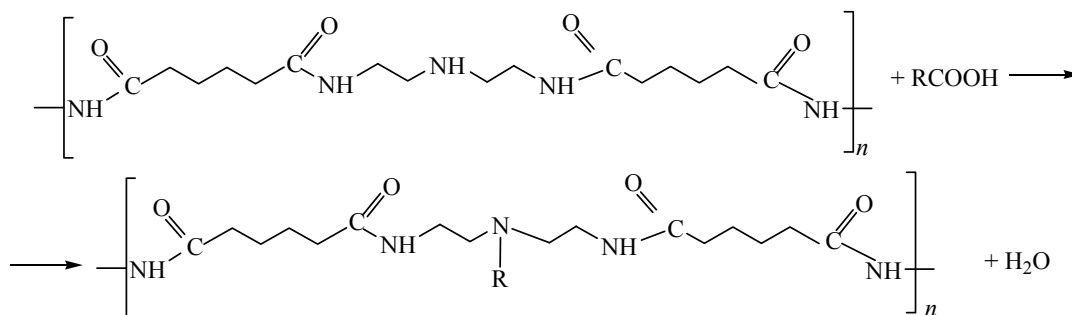
*Стадия 1. Получение малеинизированной канифоли*



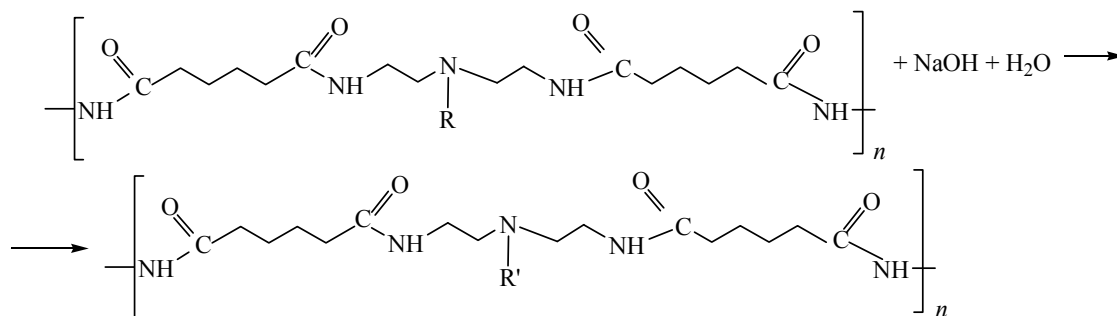
*Стадия 2. Поликонденсация адипиновой кислоты с диэтилентриамином*



*Стадия 3. Взаимодействие полиамида адипиновой кислоты и диэтилентриамин с малеинизированной канифолью*



*Стадия 4. Взаимодействие полученного продукта с 5%-ным раствором щелочи*



где

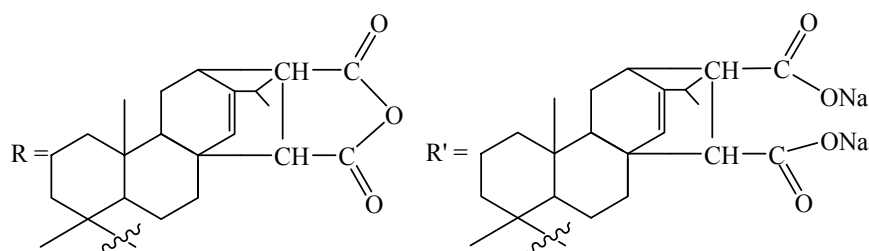


Рис. 1. Химизм процесса получения канифольной композиции

Таблица 1

## Соотношение реагентов для получения канифольных композиций

Номер образца	Расход реагентов, моль			
	Диэтилентриамин	Адипиновая кислота	Малеинизированная канифоль	Гидроксид натрия в пересчете на сухое вещество
1	0,065	0,065	0,013	0,025
2	0,195	0,195	0,038	0,030
3	0,195	0,195	0,038	0,023
4	0,195	0,195	0,076	0,048
5	0,195	0,195	0,076	0,055

Таблица 2

## Физико-химические свойства полученных образцов канифольной композиции

Номер образца	Содержание сухих веществ, мас. %	Содержание свободных смоляных кислот, мас. %	Кислотное число, мг КОН/г	pH (0,1%-ного водного раствора)	Растворимость в воде
1	56,25	21,96	25,75	9,68	Полная
2	68,97	7,92	8,29	8,99	Полная
3	85,00	15,96	9,01	8,68	Полная
4	26,49	76,06	13,59	8,42	Полная
5	26,84	36,65	10,53	9,07	Полная

Согласно коллоидно-химической теории проклейки бумаги (придания гидрофобности) процесс осаждения канифольного клея на волокнах целлюлозы рассматривается как процесс адгезии частиц клеевого осадка под действием электролита [7]. В качестве электролита использовали полиоксихлорид алюминия  $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$ , при гидролизе которого образуются гидратированные полимерные формы, положительно влияющие на процесс проклейки бумаги, а также увеличивающие разрывную длину бумаги и способствующие увеличению механической прочности бумаги [1]. Полиоксихлорид алюминия в виде 1%-ного водного раствора вводили в бумажную массу после полного перемешивания канифольной композиции с волокнами бумажной массы. Добавление полиэлектролита осуществляли до значений pH бумажной массы 6,5–7,2.

Образцы бумаги получали по стандартной методике на листооливном аппарате Rapid-Ketten (фирма ErnstHaage, Германия). Для сравнения использовали образцы бумаги без введения химических веществ и с добавлением 0,1% водного раствора импортного клея Fennosize KD 225 UP (канифольная дисперсия с содержанием сухих веществ 29,4%) и электролита (полиоксихлорид алюминия).

Далее производили физико-механические испытания полученных образцов бумаги. Гидрофобные свойства характеризовались впитываемостью при одностороннем смачивании (метод Кобба) [8]. Продолжительность испытания составляла 30 с. Прочность образцов бумаги характеризовалась разрушающими усилиями в сухом и влажном состояниях. Сопротивление

разрыву измеряли на универсальной испытательной машине вертикального типа Testometric M 350-5 СТ. Для испытания образцов устанавливали расстояние между зажимами 100 мм. Длина полосок, используемых для испытания, с учетом припуска на закрепление в зажимах составляла 140–150 мм, ширина полосок во всех случаях –  $(15 \pm 0,15)$  мм. Для определения разрушающего усилия во влажном состоянии полоски бумаги предварительно выдерживали в воде в течение 30 с. На основании полученных результатов рассчитывали такие показатели, как разрывная длина и влагопрочность [9, 10]. На рис. 2 представлены зависимости разрушающего усилия в сухом и влажном состояниях, впитываемости при одностороннем смачивании, влагопрочности и разрывной длины от расхода канифольной композиции.

Анализ полученных зависимостей показал, что образцы бумаги, изготовленные с использованием канифольных композиций, имеют разрушающее усилие в сухом состоянии выше, чем образцы, изготовленные с использованием клея Fennosize KD 225 UP. Однако образцы бумаги с композициями № 1 и 4 имеют разрушающее усилие в сухом состоянии на 32–48% ниже, чем образцы с клеем Fennosize KD 225 UP (при расходах композиций до 1% от а. с. в.).

Разрушающее усилие во влажном состоянии (рис. 2, б) повышается с увеличением расхода канифольной композиции, причем разрушающее усилие образцов бумаги, содержащих канифольную композицию № 5, на 24,6–68,0% выше, чем у образцов бумаги с импортным клеем (при расходах выше 0,25% от а. с. в.).

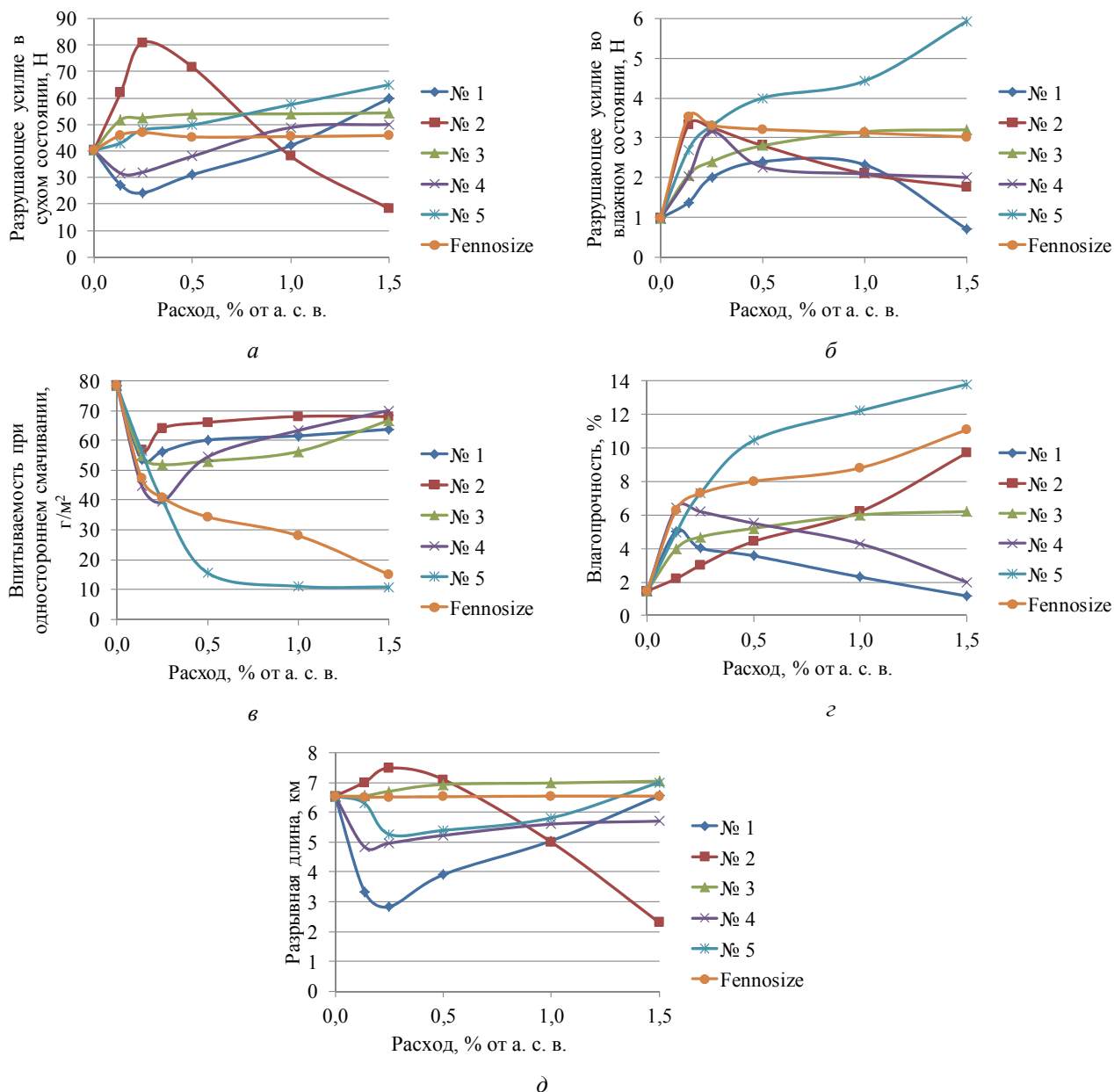


Рис. 2. Разрушающее усилие в сухом состоянии (а), разрушающее усилие во влажном состоянии (б), влагопрочность (в), впитываемость при одностороннем смачивании (г) и разрывная длина (д) в зависимости от расхода (% от а. с. в.) канифольных композиций № 1–5 и клея Fennosize KD 225 UP

Впитываемость образцов бумаги (рис. 2, в) уменьшается при добавлении в ее состав канифольной композиции в количестве 0,136% от а. с. в., дальнейшее добавление канифольной композиции вызывает ее рост. Увеличение расхода композиции № 5 уменьшает впитываемость бумаги на 28,3% по сравнению с клеем Fennosize KD 225 UP.

Образцы бумаги, изготовленные с использованием канифольных композиций, имеют большую влагопрочность (рис. 2, г) по сравнению с чистой целлюлозой, при этом при использовании композиции № 5 влагопрочность бумаги повышается на 24,5–52,5% по сравнению с образцами

бумаги с клеем Fennosize KD 225 UP. Следует отметить, что влагопрочность образцов бумаги, изготовленных с использованием композиций № 1 и 4, падает с увеличением расхода канифольной композиции.

Разрывная длина образцов бумаги, содержащих канифольную композицию, ниже разрывной длины образцов бумаги с клеем Fennosize KD 225 UP либо близка к ней (рис. 2, д).

Таким образом, и гидрофобизирующим, и упрочняющим действием обладает канифольная композиция № 5. Введение ее в бумажную массу в количестве 0,25% от а. с. в. позволяет получить образцы бумаги с такими же физико-механическими

показателями, как у образцов, изготовленных с использованием Fennosize KD 225 YP в количестве 0,25% от а. с. в. При этом увеличение расхода синтетизированной композиции № 5 до 0,5% от а. с. в. позволяет уменьшить впитываемость на 55,0% и увеличить влагопрочность на 30,5%. Разрывная длина остается на прежнем уровне.

**Заключение.** Проанализировав полученные результаты, можно считать целесообразным дальнейшее исследование композиции № 5 с кислотным

числом 10,53 мг КОН/г и содержанием сухих веществ и свободных смоляных кислот 26,84 и 36,65% соответственно. Использование данной композиции при изготовлении бумаги позволяет увеличить разрушающие усилия в сухом и влажном состояниях, снизить впитываемость на 28,30–60,71%, увеличить влагопрочность на 24,48–38,64% по сравнению с импортной канифольной дисперсией Fennosize KD 225 YP, при этом разрывная длина остается на том же уровне.

### Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
2. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И., Черная Н. В. Разработка рецептуры клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги в нейтральной среде // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия органических веществ. 2005. Вып. XIII. С. 106–110.
3. Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018. Минск, 2018. С. 160–166.
4. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 134–136.
5. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 130–133.
6. Андрухова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.
7. Фляте Д. М. Технология бумаги: учебник для ВУЗов. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
8. Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба): ГОСТ 12605–97. Введ. 01.07.2001. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2001. 8 с.
9. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении: ГОСТ 13525.1–79. Введ. 01.07.1980. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 5 с.
10. Бумага и картон. Методы определения влагопрочности: ГОСТ 13525.7–68. Введ. 01.01.1970. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР, 1970. 5 с.

### References

1. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i nejtral'noy sredakh* [Sizing of paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BSTU Publ., 2003. 345 p.
2. Fleisher V. L., Lamotkin A. I., Chernaya N. V. Formulation of a gum rosin composition for sizing paper in a neutral environment. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 4, Chemistry and technology of organic substances, 2005, Issue 13, pp. 106–110 (In Russian).
3. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shishakov Ye. P., Andrukova M. V., Misyurov O. A. The study of the stability of hydrophobicity and strength of experimental industrial batches of paper and cardboard. *Himiya i himicheskaya tehnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials: proceedings of the International scientific and technical conference], Minsk, 2018. Pp. 160–166 (In Russian).
4. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas' A. V. The synthesis of new polymers based on resin amides for hardening waste paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 134–136 (In Russian).
5. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Features of the use in paper technology of polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 130–133 (In Russian).

6. Anrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya himichnykh navuk* [Bulletin of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian). DOI: 10.29235/1561-8831-2019-55-1-99-106.

7. Flyate D. M. *Tehnologiya bumagi: uchebnik dlya VUZov* [Paper technology. Textbook for Universities]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p.

8. GOST 12605–97. Paper and cardboard. Method for determining the surface absorbency of water with unilateral wetting (Cobb method). Minsk, Interstate Council for standardization, metrology and certification; Belarusian state Institute of standardization and certification, 2001. 8 p. (In Russian)

9. GOST 13525.1–79. Semi-finished products fibrous, paper and cardboard. Methods for determining tensile strength and elongation. Moscow, USSR State Committee on standards, 1988. 5 p. (In Russian)

10. GOST 13525.7–68. Paper and cardboard. Methods for determining moisture strength. Moscow, Committee of standards, measures and measuring devices at the Council of Ministers of the USSR, 1970. 5 p. (In Russian)

### Информация об авторах

**Флейшер Вячеслав Леонидович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь) E-mail: v\_fleisher@list.ru

**Боркина Яна Валерьевна** – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

### Information about the authors

**Fleisher Vyacheslav Leonidovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_fleisher@list.ru

**Borkina Yana Valer'evna** – PhD student, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Поступила 04.11.2019