

Табл.3. Компонентный состав потоков

Вещества	FeCl <sub>3</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub>		ВПК-402	
	вода в реку	осадок на захоронение	вода в реку	осадок на захоронение
Сухие	0,0150	0,0733	0,01540	0,0960
Взвешенные	0,0153	0,0724	0,0152	0,0924
Минеральные	0,0137	0,0586	0,0137	0,0661
Органические	0,0018	0,0147	0,0018	0,0152
Растворённые	0,0002	0,0090	0,00002	0,0010

Таким образом, показана практическая целесообразность замены традиционно используемой смеси хлорного железа и гидроксида кальция на полимерные органические электролиты ВПК-402 или пра-естол.

УДК 676.014.44:012

А.И.Ламоткин, доцент; Н.В.Черная, ст.н.сотр.;  
А.А.Комаров, мл.н.сотр; В.Л.Колесников,  
профессор; Е.С.Нестерова, инж.

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТМВС НА ИДРОФОБНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ БУМАГИ

New sizing compositions could be used in papermaking.

Высокая реакционная способность талловой канифоли позволяет получить на ее основе большое количество разнообразных продуктов [1], что дает возможность всесторонне использовать их при производстве клееных видов бумаги и картона. Известны различные способы модификации канифоли: гидрирование, диспропорционирование, полимеризация, конденсация с малеопимаровой, фумаровой и другими кислотами.

Авторами настоящей работы осуществлена модификация талловой канифоли эфирами малеинового ангидрида с высшими алифатическими n-спиртами, имеющими длину углеводородной цепи от C<sub>7</sub> до C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>. При этом малеиновая кислота (МК) и ее ангидрид могут служить своеобразным связующим звеном между веществами, способными реагировать с карбоксильными группами МК (спирты, аминокислоты и др.) и канифолью, с которой МК и ее производные способны реагировать по механизму диенового синтеза. Модифицируя

этим способом канифоль, можно не только заменить часть канифоли в составе клея, но и расширить потребительские и эксплуатационные свойства клея, варьируя агентами, реагирующими с малеиновой кислотой по карбоксильным группам, а также управляя расходными и режимными параметрами процессов этерификации и модификации.

Цель работы - исследовать влияние условий синтеза ТМВС на гидрофобность и прочность бумаги.

Для получения эфиров на стадии этерификации использованы малеиновый ангидрид (ТУ 6-09-5396-88) и следующие алифатические н-спирты: н-гептиловый  $C_7$  (ТУ 6-09-2649-78), н-додециловый  $C_{12}$  (ТУ 6-09-3735-78) и смеси н-спиртов фракции  $C_7-C_{12}$  (ГОСТ 19652-89) и фракции  $C_{10}-C_{18}$ . (ГОСТ 13937-86). Основными управляющими параметрами этой стадии являлись: состав спирта ( $X_1$ ), расход спирта ( $X_2$ ), температура ( $X_3$ ) и продолжительность ( $X_4$ ) этого процесса. Получены эфиры при изменении  $X_2$  от 0,8 до 1,5 долей ед.,  $X_3$  от 100 до 200°C и  $X_4$  от 20 до 240 мин.

На стадии модификации осуществлялось взаимодействие талловой канифоли (ГОСТ 14201-88) с полученными эфирами. Основными управляющими параметрами этого процесса являлись: расход эфира ( $X_5$ ), температура ( $X_6$ ) и продолжительность ( $X_7$ ) этой стадии. Эти параметры изменялись следующим образом:  $X_5$  от 2 до 8%,  $X_6$  от 140 до 215°C и  $X_7$  от 20 до 185 мин. Нейтрализация готового конечного продукта ТМВС осуществлялась 21%-ным раствором едкого натра при изменении степени омыления ( $X_8$ ) от 70 до 100%. Расход клея изменялся от 0,1 до 2,1% от абсолютно сухого волокна.

Полученные гидрофобизирующие вещества обладали свойствами в следующих диапазонах: кислотное число 160-195 мг КОН/г канифоли, общее число канифоли 15-28 г/л, свободные смоляные кислоты 1,5-30,6%, температура размягчения 40-55°C, склонность к кристаллизации отсутствует, дисперсность частиц клеевого осадка 0,2-1,2 мкм.

В качестве примера на рис.1 и 2 представлены двухмерные сечения поверхности отклика впитываемости при одностороннем смачивании (а) и разрывной длины (б) бумаги в зависимости от температуры (t) и продолжительности ( $\tau$ ) стадий этерификации и модификации при изменении  $X_2$  и  $X_5$  в установленных диапазонах. Представленная информация относится к смеси н-спиртов фракции  $C_{10}-C_{18}$  ( $X_1=1$ ). Аналогичные зависимости получены для спиртов  $C_7-C_{12}$

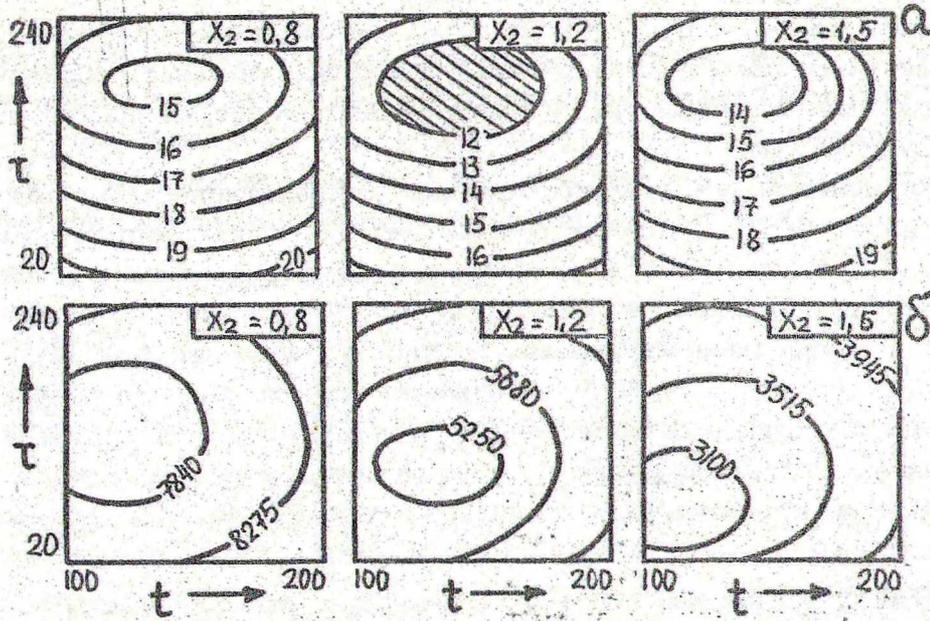


Рис.1. Двухмерные сечения поверхности отклика гидрофобности (а) и прочности (б) бумаги при управлении процессом этерификации

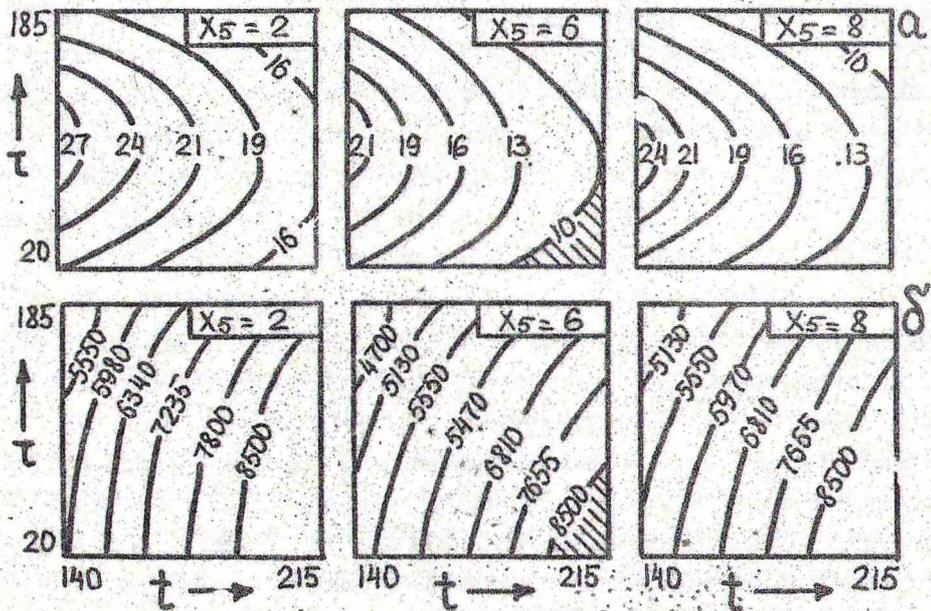


Рис.2. Двухмерные сечения поверхности отклика гидрофобности (а) и прочности (б) бумаги при управлении процессом модификации

( $X_1=2$ ),  $C_{12}$  ( $X_1=3$ ) и  $C_7$  ( $X_1=4$ ). Отличия состоят в числовых значениях секущих поверхностей отклика и положения областей оптимальных значений параметров  $t$  и  $\tau$ , указанных на рис.1,2 заштрихованными участками.

Установлено, что увеличение длины углеводородной цепи высшего спирта от  $C_7$  до  $C_{10}$ - $C_{18}$  способствует снижению температуры ( $X_3$ ) и продолжительности ( $X_4$ ) стадии этерификации соответственно от 125-130 до 105-110°C и от 120-130 до 115-120 мин. При получении эфиров рекомендуется использовать спирты в количестве 1,1-1,3 долей ед. (в среднем  $X_2=1,2$ ). Избыточное количество высшего спирта способствует количественному снижению содержания моноэфиров и увеличению доли диэфиров. Это, в свою очередь, сопровождается увеличением дисперсности частиц клеевого осадка от 0,2 до 1,2 мкм и приближением процесса проклейки волокнистой массы к режиму гомотоагуляции.

В табл.1 представлены оптимальные расходные и режимные параметры процесса этерификации в зависимости от длины углеводородной цепи высших алифатических спиртов.

Табл.1. Процесс этерификации

$X_1$	$X_2$ , доли ед.	$X_3$ , °C	$X_4$ , мин
$C_{10}$ - $C_{18}$	1,2	105-110	115-120
$C_7$ - $C_{12}$	1,2	105-110	105-110
$C_{12}$	1,2	110-120	100-110
$C_7$	1,1	125-130	120-130

Установлено, что по своей эффективности высшие алифатические спирты располагаются в следующей убывающей последовательности:  $C_{10}$ - $C_{18} \rightarrow C_7$ - $C_{12} \rightarrow C_{12} \rightarrow C_7$ .

Характерной особенностью полученных закономерностей на рис.2 является то, что увеличение  $X_6$  от 140 до 215°C способствует повышению гидрофобизирующей способности клея ТМВС.

Управление процессом модификации позволяет увеличить гидрофобизирующую способность ТМВС за счет снижения среднего диаметра частиц клеевого осадка от 0,6 до 0,2 мкм, что способствует протеканию процесса проклейки волокнистой массы в режиме гетероагуляции. Поверхность волокон, покрытая частицами, составляет 80-90% от общей поверхности волокон. Степень удержания частиц кле-

вого осадка в структуре бумажного листа увеличивается от 49 до 75-90% при использовании, соответственно, клеев марки ТМ и ТМВС.

В табл.2 представлены оптимальные расходные и режимные параметры процесса модификации талловой канифоли продуктами этерификации малеинового ангидрида с высшими спиртами.

Табл.2. Процесс модификации

Номер ТМВС	X <sub>1</sub>	X <sub>5</sub> , %	X <sub>6</sub> , °C	X <sub>7</sub> , мин
ТМВС-1	C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub>	6,0	180-215	60-120
ТМВС-2	C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub>	5,8	180-215	60-120
ТМВС-3	C <sub>12</sub>	5,6	180-215	60-110
ТМВС-4	C <sub>7</sub>	5,2	180-215	60-100

Установлено, что увеличение длины углеводородной цепи высшего спирта, входящего в состав эфира, позволяет повысить количественное содержание эфира в составе ТМВС.

С экономической точки зрения практическое использование высокомолекулярных спиртов в составе ТМВС позволит уменьшить удельные нормы расхода талловой канифоли, малеинового ангидрида и едкого натра в среднем на 8-10% за счет введения в состав клея в отличие от традиционного клея марки ТМ адекватного количества высшего спирта при одновременном исключении из клеевой композиции диспергатора НФ.

Гидрофобность и прочность бумаги, в частности писчей №1 марки Б, проклеенной новыми гидрофобизирующими веществами ТМВС, соответствует требуемому уровню значений по показателям качества серийно-выпускаемой бумаги.

По гидрофобизирующей способности исследованные проклеивающие вещества располагаются в следующей убывающей последовательности: ТМВС-1 → ТМВС-2 → ТМВС-3 → ТМВС-4.

Таким образом, исследовано влияние расходных и режимных параметров технологического процесса получения ТМВС на гидрофобность и прочность бумаги. Установлено, что к группе доминирующих факторов, управляющих процессами этерификации и модификации, относятся состав и расход высшего спирта, а также температура этих процессов и степень омыления ТМВС. Остальные параметры оказывают в 2-3 раза меньшее влияние, чем группа указанных доминирующих факторов. К практическому использованию рекомендованы

ТМВС, содержащие высшие алифатические  $n$ -спирты фракции  $C_{10}$ - $C_{18}$  и  $C_7$ - $C_{12}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Седов А.В., Цветков Б.Н. Проклеивающие вещества на канифольной основе (Обзор). -М., 1974. - 44 с.

УДК 573.6.086.83:663.1

И.В.Кузьмичева, аспирант;  
В.Н.Леонтьев, доцент;  
Н.В.Грац, доцент

#### О ПРИРОДЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ У ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ДРОЖЖЕЙ

The physiological and biochemical changes of yeasts *Saccharomyces cerevisiae* and *Klueveromyces* sp. after immobilization by means of entrapping in alginate and adsorption on fibre surface were investigated. The mechanism of realization of these changes is suggested.

По мере все более широкого использования иммобилизованных клеток микроорганизмов становится очевидным, что процесс иммобилизации, даже в случаях применения инертных для клетки реагентов, влияет на ее биохимию и физиологию.

Было замечено, например, что присоединение клеток к твердой поверхности часто сопровождается развитием необычных морфологических форм [1]. У дрожжей, иммобилизованных на поверхности желатина, возрастало содержание внутриклеточных полисахаридов и развивалась полиплоидия [2]. В некоторых случаях отделенные от носителя и ресуспендированные клетки демонстрируют те же свойства, что и иммобилизованные [3]. Практически всегда после иммобилизации изменяется кинетика метаболических процессов. Для дрожжей, иммобилизованных включением в альгинат, наблюдалось снижение внутриклеточного рН примерно на 0,2 единицы, что свидетельствует, по мнению авторов, о возрастании проницаемости клеточной мембраны для протонов. Такой эффект может непосредственно влиять на активность гликолитических ферментов, увеличивая скорость ферментации [4].

Однако четких представлений о механизме воздействия иммобилизации на биохимию и физиологию иммобилизованной культуры дрожжей в настоящее время нет.