

УДК 676.2.024.741:676.014.44

Н. В. Черная, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева, С. А. Дашкевич
Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОКЛЕИВАЮЩИХ
КОМПЛЕКСОВ ПРИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА
НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫМИ
КАНИФОЛЬНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ**

Структура (ядро, адсорбционный и диффузный слои) и свойства (дисперсность, электрокинетический потенциал и гидрофобизирующая способность) проклеивающих комплексов зависят от содержания в дисперсной системе электролита $Al_2(SO_4)_3$ и присутствующих ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ и SO_4^{2-} . Увеличение соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 3,00 и более приводит к протеканию процессов в шести областях. В области I формируются отрицательно заряженные коагуломы. В обнаруженных областях II–IV (предлагаемая технология) сначала протекает коагуляционный процесс (область II – формируются пептизирующиеся коагуляты), затем происходит пептизация коагулятов (область III – образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц); в области IV новые частицы сохраняют свою агрегативную устойчивость и обладают высокими гидрофобизирующими свойствами. Области V и VI (существующая технология) характеризуются повышенным содержанием электролита, что приводит к возобновлению коагуляционного процесса и снижению гидрофобизирующих свойств проклеивающих комплексов, поскольку сначала образуются крупнодисперсные электронейтральные коагуляты (область V), не способные к пептизации, а затем они продолжают агрегироваться (область VI), образуя осадки. Установлено, что замена коагулятов (существующая технология) на пептизированные частицы (предлагаемая технология) позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Следствием этого является улучшение гидрофобности бумаги и картона в 1,9–2,7 раза благодаря снижению впитываемости при одностороннем смачивании от 30–40 до 11–21 г/м².

Ключевые слова: коагуломы, коагуляты, пептизированные частицы, гомокоагуляция, гетероадагуляция.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А. Особенности структуры и свойств проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 79–93.

N. V. Chernaya, N. A. Herman, T. V. Chernysheva, S. A. Dashkevich
Belarusian State Technological University

**FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SIZING COMPLEXES
WHEN HYDROPHOBIZING PAPER AND CARDBOARD NEUTRAL AND HIGHLY
RESINOUS ROSIN EMULSIONS**

The structure (core, adsorption and diffusion layers) and properties (dispersion, electrokinetic potential and hydrophobic ability) of sizing complexes depend on the content of electrolyte in the dispersed system $Al_2(SO_4)_3$ and ions present $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ and SO_4^{2-} . Increasing the ratio of rosin emulsion: electrolyte from 1: 0.10 to 1: 3.00 and more leads to processes in six areas. Negatively charged coagulables are formed in region I. In the detected regions II–IV (proposed technology) the coagulation process takes place first (region II – peptizing coagulates are formed), then peptization of coagulates takes place (region III – new sizing complexes are formed in the form of fine positively charged peptized particles); in region IV, the new particles retain their aggregative stability and have high hydrophobic properties. Areas V and VI (existing technology) are characterized by increased electrolyte content, which leads to the resumption of the coagulation process and reduced hydrophobic properties of sizing complexes, as first formed coarse electroneutral coagulates (region V), unable to peptize, and then they continue to aggregate (region VI), forming precipitation. It was found that the replacement of coagulates (existing technology) with peptized particles (proposed technology) allows to shift the process of sizing fibrous suspensions (cellulose and waste paper) from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation. The consequence of this is the improvement of the hydrophobicity of paper and cardboard by 1.9–2.7 times due to the reduction of absorbency with one-sided wetting from 30–40 to 11–21 g/m².

Key words: coagulates, coagulates, peptized particles, homocoagulation, heteroadagulation

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Features of the structure and properties of sizing complexes when hydrophobizing paper and cardboard neutral and highly resinous rosin emulsions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 79–93 (In Russian).

Введение. Эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона зависит от структуры и свойств (дисперсности и электрокинетического потенциала) проклеивающих комплексов, а также равномерности распределения и прочности фиксации их на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон. Процесс гидрофобизации бумаги и картона протекает в двух противоположных (гомокоагуляции и гетероадагуляции) или промежуточных режимах [1–3]. Эта особенность проявляется при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для проклейки волокнистых суспензий в кислой (pH 4,8–5,2) и нейтральной (pH 6,5–7,2) средах соответственно.

Обязательным условием формирования проклеивающих комплексов в дисперсной системе является присутствие электролита. Его содержание влияет на качество бумаги и картона [4–7]. Состав дисперсных систем влияет на формирование структуры проклеивающих комплексов [8]. При этом электролит (например, широко применяемый сульфат алюминия) и присутствующие в нем ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} оказывают существенное влияние на процесс формирования, структуру и свойства коагулюмов, коагулятов (пептизирующихся и непептизирующихся) и пептизированных частиц.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы [1–3, 9–13]. Частицами дисперсной фазы являются смоляные кислоты (нейтрализованные и свободные), а дисперсионной средой – вода. Немодифицированные смоляные кислоты являются одноосновными $R(COOH)$, а модифицированные – двухосновными $RR^I(COOH)_2$ и трехосновными $RR^{II}(COOH)_3$, где R – радикал смоляной кислоты $-C_{19}H_{29}$, R^I и R^{II} – радикалы модифицирующих веществ, дополнительно содержащих одну или две карбоксильные группы соответственно, а также азотсодержащие функциональные группы.

В зависимости от степени нейтрализации карбоксильных групп едким натром NaOH получают нейтральные и высокосмоляные канифольные эмульсии. Нейтральные канифольные эмульсии содержат частицы дисперсной фазы, представляющие собой нейтрализованные смоляные кислоты.

Немодифицированные смоляные кислоты имеют структурную формулу $R(COONa)$, а модифицированные – $RR^I(COONa)_2$ и $RR^{II}(COONa)_3$.

В настоящее время такие эмульсии применяют для гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде (pH 4,8–5,2), когда по существующей технологии соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и находится в диапазоне от 1 : 4,50 до 1 : 5,00 для макулатурных суспензий.

Высокосмоляные канифольные эмульсии применяют для проклейки волокнистых суспензий в нейтральной среде (pH 6,5–7,2). Соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 2,25 до 1 : 2,95 (существующая технология). Высокосмоляные эмульсии содержат частицы дисперсной фазы, формируемые из двух видов смоляных кислот. К первому виду относятся свободные смоляные кислоты $R(COOH)$, $RR^I(COOH)_2$ и $RR^{II}(COOH)_3$; их содержание изменяется от 30 до 80%. Ко второму виду относятся нейтрализованные смоляные кислоты $R(COONa)$, $RR^I(COONa)_2$ и $RR^{II}(COONa)_3$; на их долю приходится 20–70%. Снижение степени нейтрализации карбоксильных групп от 70 до 20% сопровождается, как правило, повышением содержания свободных смоляных кислот от 30 до 80% и, следовательно, улучшением гидрофобизирующего действия таких эмульсий на бумагу и картон за счет целенаправленного изменения их состава и физико-химических свойств.

Эффективность применения канифольных эмульсий в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) в кислой (pH 4,8–5,2) и нейтральной (pH 6,5–7,2) средах существенно зависит, по нашему мнению, от структуры и свойств проклеивающих комплексов.

Формированию проклеивающих комплексов способствуют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и положительно заряженными формами гидроксосоединениями алюминия ($Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$), введенными в дисперсную систему с раствором электролита.

В качестве электролита широко применяют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ [4], полиоксихлорид алюминия [9], алюмокалиевые квасцы [10] и другие подобные соединения [14–17].

Образовавшиеся проклеивающие комплексы, отличающиеся дисперсностью и электрокинетическим потенциалом, способны электростатически взаимодействовать с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными

группами) целлюлозных волокон, а также с электронейтральными макулатурными волокнами.

По существующей технологии соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и превышает 1 : 4,50 для макулатурных суспензий. Процесс электролитной коагуляции протекает, как правило, во второй области. Образовавшиеся проклеивающие комплексы представляют собой крупнодисперсные электронейтральные или разнопотенциальные коагуляты, сформированные из 25–30 коагулюмов. Их электрокинетический потенциал изменяется от –20 до +20 мВ при использовании нейтральных канифольных эмульсий и от –15 до +15 мВ при применении высокосмоляных эмульсий, поэтому существующий процесс проклейки волоконистых суспензий, протекающий в режиме гомотокоагуляции, сопровождается неравномерным распределением и непрочной фиксацией коагулятов на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Следствием этого является снижение эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, поскольку невысокая гидрофобность бумаги и картона диктует необходимость вынужденного увеличения расходов проклеивающих веществ на 20–40% и, следовательно, электролита в 1,5–4,0 раза [2, 3, 8], что приводит к нежелательному повышению материальных затрат для их получения.

К перспективным способам повышения эффективности применения канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) при получении высококачественных видов бумаги и картона относится способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомотокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это достигается, по нашему мнению, путем снижения размеров проклеивающих комплексов и придания им положительного электрокинетического потенциала, что способствует улучшению распределения и повышению прочности фиксации их на поверхности волокон.

Одним из основных факторов, влияющих на структуру и свойства проклеивающих комплексов, является, по нашему мнению, содержание в дисперсной системе электролита и, следовательно, присутствующие в нем гидроксо соединения алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и сульфат-ионы SO_4^{2-} .

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии электролита и присутствующих в нем форм гидроксо соединений алюминия на структуру и свойства проклеивающих комплексов, образующихся при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка научно обоснованного технологического режима смещения процесса проклейки волоконистых суспензий из традиционного режима гомотокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции на основе установления закономерностей изменения структуры и свойств проклеивающих комплексов в зависимости от содержания в дисперсной системе электролита и присутствующих в нем ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} .

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– исследовано влияние содержания электролита в дисперсной системе на особенности получения проклеивающих комплексов, отличающихся структурой, дисперсностью и электрокинетическим потенциалом;

– разработан способ управления структурой и свойствами проклеивающих комплексов, отличающихся гидрофобизирующим действием на бумагу и картон;

– получены новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (предлагаемая технология), способных, в отличие от крупнодисперсных электронейтральных коагулятов (существующая технология), сместить процесс проклейки из режима гомотокоагуляции к более эффективному режиму гетероадагуляции и за счет этого улучшить гидрофобность бумаги и картона;

– разработаны научно обоснованные практические рекомендации повышения эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона в кислой и нейтральной средах соответственно.

Предмет исследования – коллоидно-химические и электростатические взаимодействия, протекающие в дисперсных системах при получении проклеивающих комплексов и последующем применении их для гидрофобизации бумаги и картона.

Объекты исследования – проклеивающие комплексы (коагулюмы, коагуляты (пептизирующиеся и непептизирующиеся) и пептизированные частицы), отличающиеся структурой (составом ядра, адсорбционного и диффузного слоев) и свойствами (дисперсностью, электрокинетическим потенциалом и гидрофобизирующей способностью) и полученные с их использованием образцы бумаги и картона.

Основная часть. Исходные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) содержали частицы дисперсной фазы, представляющие собой мицеллы, сформированные из немодифицированных (одноосновных $R(COOH)$ и $R(COONa)$) и модифицированных (двухосновных $RR^I(COOH)_2$ и $RR^I(COONa)_2$) и трехосновных $RR^{II}(COOH)_3$ и $RR^{II}(COONa)_3$) смоляных

кислот. Для модифицирования смоляных кислот использовали моноэтилцеллозольмаленат (R^I) и моноэфир (R^{II}), представляющий собой продукт химического взаимодействия малеинового ангидрида с высшими n -спиртами фракции C_{10} – C_{18} .

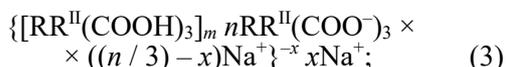
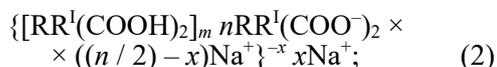
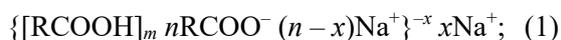
Исходные канифольные эмульсии отличались структурой сформированных мицелл, а также свойствами частиц дисперсной фазы (табл. 1), которые характеризовали средним диаметром (d_0), электрокинетическим потенциалом (ξ_0) и элементным составом.

Дисперсность проклеивающих комплексов и характер распределения их на поверхности волокон определяли по микрофотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610 (модель JSM-5610 LV, производитель фирма JEOL Ltd, Япония) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

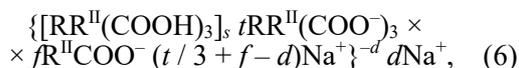
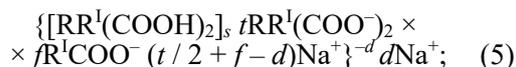
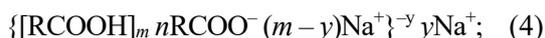
Элементный состав проклеивающих комплексов определяли по методу электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием JSM-5610 LV.

Структурные единицы исходных частиц дисперсной фазы (1)–(6) представляли собой мицеллы и отличались строением ядра и содержанием ионов Na^+ в адсорбционных и диффузных слоях следующим образом:

– в нейтральных канифольных эмульсиях:



– в высокосмоляных канифольных эмульсиях:



где R – радикал смоляной кислоты канифоли;
 R^I – радикал моноэтилцеллозольмалената;
 R^{II} – радикал моноэфира малеинового ангидрида с высшими n -спиртами фракции C_{10} – C_{18} ;

$[RCOOH]_m nRCOO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из одноосновных (немодифицированных) смоляных кислот нейтральной (1) и высокосмоляной (4) канифольных эмульсий соответственно;

$[RR^I(COOH)_2]_m nRR^I(COO^-)_2$ и $[RR^I(COOH)_2]_s tRR^I(COO^-)_2 fR^I COO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из двухосновных (модифицированных) смоляных кислот в нейтральной (2) и высокосмоляной (5) эмульсиях соответственно;

$[RR^{II}(COOH)_3]_m nRR^{II}(COO^-)_3$ и $[RR^{II}(COOH)_3]_s tRR^{II}(COO^-)_3 fR^{II} COO^-$ – строение ядра мицелл, сформированных из трехосновных (модифицированных) смоляных кислот нейтральной (3) и высокосмоляной (6) эмульсий соответственно;

$(n-x)Na^+$, $((n/2)-x)Na^+$, $((n/3)-x)Na^+$, $(m-y)Na^+$, $(t/2+f-d)Na^+$ и $(t/3+f-d)Na^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционных слоях мицелл (1)–(6) соответственно;

xNa^+ , yNa^+ и dNa^+ – содержание ионов Na^+ в диффузных слоях мицелл.

Установлено (табл. 1), что частицы дисперсной фазы, присутствующие в исходных нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсиях, являются высокодисперсными ($160 \leq d_0 \leq 215$ нм) и отрицательно заряженными ($-25 \leq \xi_0 \leq -86$ мВ). Увеличение содержания карбоксильных групп от одной до двух-трех способствует изменению свойств исходных частиц дисперсной фазы.

Проклеивающие комплексы, отличающиеся структурой и свойствами, получали путем добавления к исследуемым 0,2%-ным канифольным эмульсиям (нейтральным и высокосмоляным) расчетных количеств 0,5%-ных растворов электролита. Для приготовления растворов электролита использовали сульфат алюминия (ГОСТ 12966–85). Растворы электролита отличались величиной pH [18] и, следовательно, содержанием положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия. Растворы электролита имели pH 1,95 (присутствовали $Al(H_2O)_6^{3+}$ (100%) и 4,30 (содержали $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85%), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10%) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (5%)). Их выбор обусловлен способностью влиять на структуру и свойства проклеивающих комплексов. Соотношение канифольная эмульсия : электролит увеличивается от 1 : 0,01 до 1 : 5,00.

Таблица 1

Влияние вида канифольной эмульсии и смоляных кислот на свойства частиц дисперсной фазы

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	pH канифольной эмульсии	Свойства частиц дисперсной фазы	
			средний диаметр частиц (d_0), нм	электрокинетический потенциал (ξ_0), мВ
Нейтральная	Одноосновная	8,5	160	-45
	Двухосновная	8,2	175	-70
	Трехосновная	8,4	195	-73
Высокосмоляная	Одноосновная	8,2	180	-25
	Двухосновная	8,3	185	-38
	Трехосновная	6,9	215	-86

Установлено, что содержание электролита в дисперсной системе влияет на характер протекающих процессов и, следовательно, на вид образовавшихся проклеивающих комплексов (табл. 2), а также их структуру и свойства. Эта закономерность является характерной для исследуемых шести видов канифольных эмульсий, отличающихся структурой исходных частиц дисперсной фазы (1)–(6) и свойствами (см. табл. 1).

Получено, что для каждого вида частиц дисперсной фазы соответствующие процессы протекают при определенном соотношении канифольная эмульсия : электролит. Об этом свидетельствуют области I–VI, отмеченные в табл. 2.

Результатом коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между отрицательно заряженными коагулятами, образовавшимися в области I, и присутствующими положительно заряженными гидроксо соединениями алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, является образование коагулятов.

Обращают на себя внимание впервые обнаруженные нами области II–IV, а также установленная для проклеивающих комплексов область критических значений электрокинетического потенциала. Эта область существует для нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и находится в диапазонах $-20 \leq \xi_{кр} \leq +20$ мВ и $-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ соответственно.

Существование областей критических значений электрокинетического потенциала для исследуемых дисперсных систем не противоречит классической теории С. С. Воюцкого [19, 20].

Установлено, что коагуляционный процесс протекает по двум направлениям:

- в первой области коагуляции (область II) формируются коагуляты, способные к пептизации. Они образуются в том случае, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 0,45 до 1 : 0,83; коагуляты имеют размер $550 \leq d_{cp} \leq 1150$ нм и способны к пептизации;

- во второй области коагуляции (область V), когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 2,55 до

1 : 3,00 и более, формируются непептизирующиеся коагуляты. Они представляют собой крупнодисперсные агломераты ($2500 \leq d_{cp} \leq 4250$ нм) и не способны к пептизации.

Последующее увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 3,00 до 1 : 5,00, сопровождается седиментацией агломератов (область VI), что свидетельствует об отсутствии способности проклеивающих комплексов оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Впервые установлено, что при строго определенном содержании электролита в дисперсной системе появляется практическая возможность решить две актуальные проблемы:

- 1) увеличить электрокинетический потенциал проклеивающих комплексов и повысить их дисперсность;

- 2) сместить процесс проклейки из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология) в более эффективный режим гетероадагуляции (предлагаемая технология).

Сопоставительный анализ результатов исследования, проведенного для шести видов канифольных эмульсий, свидетельствует, во-первых, о целесообразности снижения размеров проклеивающих комплексов от 2500–4250 до 160–215 нм и, во-вторых, о смещении их электрокинетического потенциала из области критических значений в положительную область ($+32 \leq \xi_{п} \leq +37$ мВ).

Области I–VI характеризуют принципиальные отличия проклеивающих комплексов по структуре и свойствам.

Традиционно используемые проклеивающие комплексы, получаемые по существующей технологии, представляют собой крупнодисперсные разнопотенциальные (или электронейтральные) коагуляты. Они образуются во второй области электролитной коагуляции канифольных эмульсий (в области V). Такие проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон.

Таблица 2

Вид проклеивающих комплексов в зависимости от характера протекающих процессов в дисперсной системе канифольная эмульсия – электролит

Процессы	Вид проклеивающих комплексов
Область I – формирование коагулюмов	Отрицательно заряженные коагулюмы
Область II – коагуляция (первая область)	Коагуляты, способные к пептизации (дезагрегированию)
Область III – пептизация коагулятов	Коагуляты и образующиеся пептизированные частицы
Область IV – область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц	Пептизированные частицы
Область V – коагуляция (вторая область)	Коагуляты, не способные к пептизации
Область VI – коагуляция, сопровождающаяся седиментацией агломератов	Коагуляты, находящиеся во взвешенном состоянии
	Крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки

Следствием этого являются, во-первых, протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции (существующая технология) и, во-вторых, снижение эффективности применения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий.

Установлено, что новые проклеивающие комплексы являются мелкодисперсными и положительно заряженными. Они представляют собой пептизированные частицы. Их получению способствует пептизация (деагрегирование) коагулятов, образовавшихся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции (область II).

Область IV свидетельствует о существовании агрегативно устойчивых мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц. Такие частицы способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это способствует, во-первых, протеканию процесса проклейки в режиме гетероадагуляции (предлагаемая технология) и, во-вторых, повышению эффективности применения канифольных эмульсий.

Получено, что средний диаметр пептизированных частиц ($d_{п}$) приближается к размерам исходных частиц дисперсной фазы (d_0); это свидетельствует о выполнении первого важного условия ($d_{п} \approx d_0$), обеспечивающего смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Полученные пептизированные частицы являются положительно заряженными. Их заряд $\xi_{п}$ значительно превышает электрокинетический потенциал коагулятов. Этот положительный эффект свидетельствует о выполнении второго важного условия при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, для которых $\xi_{п} > +20$ мВ и $\xi_{п} > +15$ мВ соответственно.

Электрокинетический потенциал пептизированных частиц находится в диапазоне от +32 до +37 мВ, что способствует увеличению их электростатических взаимодействий с поверхностью волокон и, следовательно, повышению их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон.

Впервые нами обращено внимание на существование трех областей:

область II – коагуляция (первая область);

область III – пептизация коагулятов;

область IV – область существования пептизированных частиц.

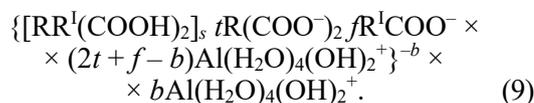
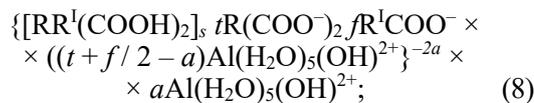
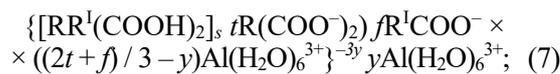
Последующие области V и VI характерны для существующей технологии проклейки бумажных масс, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 для целлюлозных суспензий и повышается от 1 : 4,50 до 1 : 5,00 для макулатурных суспензий. В качестве примера приведены результаты исследования, проведенного для высокосмоляной канифольной

эмульсии (5). Она содержала частицы дисперсной фазы, в структуре которой присутствовали двухосновные смоляные кислоты. Для пяти других канифольных эмульсий (1)–(4) и (6), отличающихся структурой и свойствами, получены аналогичные результаты.

Коагуломы образуются в области I, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит не превышает 1 : 0,45. Коагуломы являются отрицательно заряженными (табл. 3). Их средний диаметр $d_{ср}$ сохраняется на уровне диаметра исходных частиц дисперсной фазы (см. табл. 2), присутствующих в исходных канифольных эмульсиях d_0 . Об отсутствии коагуляционного процесса в области I свидетельствует выполнение условия $d_{ср} \approx d_0$.

В области I, как видно из табл. 3, pH дисперсной системы зависит не только от вида канифольной эмульсии и присутствующих в них смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных), но и от соотношения канифольная эмульсия : электролит.

Область I характеризуется присутствием отрицательно заряженных коагуломов трех видов ((7)–(9)), отличающихся строением адсорбционного и диффузного слоев следующим образом:



Строение коагуломов представлено в фигурных скобках. Их электрокинетический потенциал является отрицательным и равен $-3y$ для (7), $-2a$ для (8) и $-b$ для (9). В адсорбционных слоях находятся ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ (7), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (8) и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$ (9) в количестве $((2t + f) / 3 - y)$, $(t + f / 2 - a)$ и $(2t + f - b)$ соответственно.

В диффузных слоях присутствуют гидроксосоединения алюминия в количестве $y Al(H_2O)_6^{3+}$ (7), $a Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (8) и $b Al(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$ (9). Эти данные свидетельствуют об отличительных особенностях адсорбционного и диффузного слоев, в формировании которых участвуют гидроксосоединения алюминия.

Коагуляты формируются в области II, когда происходит увеличение содержания электролита в дисперсной системе и повышается количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$. При этом соотношение канифольная эмульсия : электролит возрастает от 1 : 0,45 до 1 : 0,64. Коагуляты представляют собой агрегированные коагуломы, отличающиеся видом и количеством противоионов, присутствующих в адсорбционных слоях.

Таблица 3

**Свойства коагулюмов, образовавшихся в области I, при повышении соотношения
канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 0,45**

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Снижение pH дисперсной системы	Свойства коагулюмов	
			диапазон изменения диаметра частиц (d_{cp}), нм	повышение электрокинетического потенциала (ξ), мВ
Нейтральная	Одноосновная	От 8,5 до 6,5	160–165	От –45 до –20
	Двухосновная	От 8,2 до 6,6	175–180	От –70 до –20
	Трехосновная	От 8,4 до 7,4	195–197	От –73 до –20
Высокосмоляная	Одноосновная	От 8,2 до 7,5	180–183	От –25 до –15
	Двухосновная	От 8,3 до 7,5	185–188	От –38 до –15
	Трехосновная	От 6,9 до 6,5	215–216	От –86 до –15

Коагуляты формируются в области II, когда происходит увеличение содержания электролита в дисперсной системе и повышается количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$. При этом соотношение канифольная эмульсия : электролит возрастает от 1 : 0,45 до 1 : 0,64. Коагуляты представляют собой агрегированные коагулюмы, отличающиеся видом и количеством противоионов, присутствующих в адсорбционных слоях

Структура и элементный состав коагулюмов, образовавшихся при коагуляции высокосмоляной канифольной эмульсии (строение частиц дисперсной фазы представлено в выражении (5)) в присутствии электролитов с pH 1,95 и 4,30 подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1 и табл. 4).

Из табл. 4 видно, что элементный состав коагулюмов отличается содержанием кислорода (O) и алюминия (Al). При этом содержание в коагулюмах углерода (C) и азота (N) остается без изменений. Такие данные подтверждают строение структурных единиц коагулюмов, представленных в выражениях (7)–(9). Состав адсорбционных слоев коагулюмов изменяется за счет того, что в дисперсной системе присутствует различное количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$. Коагулюмы имеют одинаковый состав ядра и отличаются структурой адсорбционного слоя и способностью к агрегированию.

Электрокинетический потенциал коагулюмов приближается к –20 и –15 мВ для частиц дисперсной фазы нейтральных и высокосмоляных эмульсий соответственно.

Следовательно, структура ядра коагулюмов, образовавшихся в области I, зависит от состава частиц дисперсной фазы, присутствующих в исходных канифольных эмульсиях и, следовательно, степени нейтрализации модифицированных смоляных кислот. В составе адсорбционного и диффузного слоев присутствуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)^+$; их содержание зависит от количества добавленного электролита и его состава.

Область II свидетельствует о протекании коагуляционного процесса (первая область электролитной коагуляции) с образованием коагулятов, сформированных из коагулюмов трех видов (7)–(9). Образованию коагулятов способствует увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда повышается соотношение канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,45 до 1 : 0,73

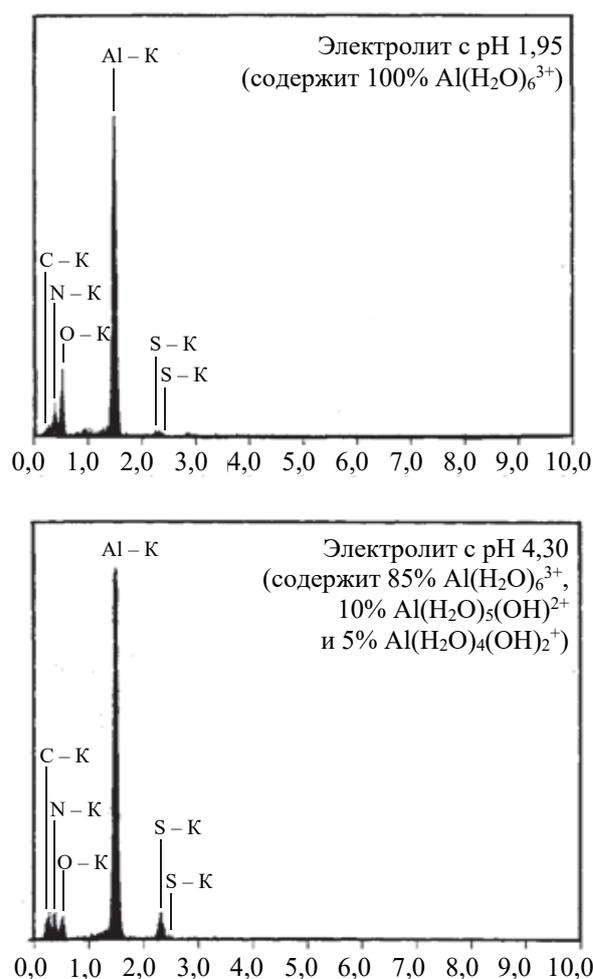


Рис. 1. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулюмов, образовавшихся в области I при использовании электролита с pH 1,95 и 4,30

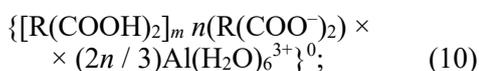
Таблица 4

Элементный состав коагулюмов в зависимости от состава дисперсной системы

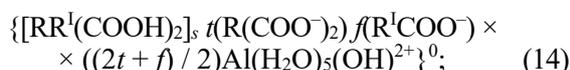
Состав дисперсной системы		соотношение канифольная эмульсия : электролит	Элементный состав коагулюмов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)			
электролит	рН		С	N	O	Al
100% Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,95	1 : 0,52	23,03	2,04	28,34	46,59
			31,26	2,55	33,21	32,98
85% Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ 10% Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺ 5% Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ ⁺	4,30	1 : 0,64	23,07	2,04	24,77	50,12
			31,28	2,55	27,70	38,47

Коагуляты формируются из мицелл, полученных на основе нейтральных (10)–(12) и высокосмоляных (13)–(15) канифольных эмульсий. Они отличаются строением:

– при использовании нейтральных канифольных эмульсий:



– при использовании высокосмоляных канифольных эмульсий:



Коагуляты, образовавшиеся в области II, имеют электрокинетический потенциал, соответствующий области критических значений ($-20 \leq \xi_{cp} \leq +20$ мВ и $-15 \leq \xi_{cp} \leq +15$ мВ для нейтральных и высокосмоляных эмульсий соответственно). В целом они являются электронейтральными и способны к агрегированию. В результате протекающего коагуляционного процесса, когда соотношение канифольная

эмульсия : электролит повышается от 1 : 0,45 до 1 : 0,73, происходит снижение рН дисперсной системы и формируются коагуляты, способные к пептизации. Их средний диаметр (d_{cp}) и электрокинетический потенциал (ξ), как видно из табл. 5, зависят от вида канифольной эмульсии и присутствующих в ней смоляных кислот.

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 5, свидетельствует о том, что использование высокосмоляных канифольных эмульсий вместо нейтральных позволяет, во-первых, приблизить рН дисперсных систем к нейтральной области и, во-вторых, уменьшить степень агрегирования коагулюмов, благодаря чему снижаются размеры коагулятов d_{cp} от 1050–1500 до 550–1200 нм и повышается их способность к пептизации.

Следовательно, процесс электролитной коагуляции (область II) протекает в том случае, когда в дисперсной системе присутствует необходимое количество электролита с определенным содержанием в нем ионов-коагуляторов Al(H₂O)₆³⁺, Al(H₂O)₅(OH)²⁺ и Al(H₂O)₄(OH)₂⁺. Образовавшиеся мицеллы, присутствующие в дисперсных системах, полученных с использованием нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, отличаются структурой ядра и количеством противоионов в адсорбционных слоях. Мицеллы агрегируются и формируют коагуляты. Их размер зависит от вида канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и присутствующих к ним смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных).

Таблица 5

Свойства коагулятов, образовавшихся в области II, при повышении соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,45 до 1 : 0,73

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Снижение рН дисперсной системы	Свойства коагулятов	
			диапазон изменения размеров (d_{cp}), нм	диапазон изменения электрокинетического потенциала (ξ), мВ
Нейтральная	Одноосновная	От 6,5 до 6,2	От 160–165 до 1200–1400	От – 20 до +20
	Двухосновная	От 6,6 до 6,2	От 175–180 до 1050–1200	
	Трехосновная	От 7,4 до 7,2	От 195–197 до 1300–1500	
Высокосмоляная	Одноосновная	От 7,5 до 7,3	От 180–183 до 600–800	От –15 до +15
	Двухосновная	От 7,5 до 7,3	От 185–188 до 550–700	
	Трехосновная	От 6,5 до 6,3	От 215–216 до 1000–1200	

Сформированные коагуляты имеют небольшой размер (табл. 5), который не превышает 1500 и 1200 нм для нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий соответственно. Это способствует повышению способности коагулятов к пептизации.

Область III характеризуется протеканием процесса пептизации. Электронейтральные коагуляты, образовавшиеся в области II (первая область электролитной коагуляции), подвергаются дезагрегированию в присутствии ионов-пептизаторов, роль которых выполняют тетраакваалюминиевые катионы $Al(H_2O)_6^{3+}$. Протеканию процесса пептизации способствует увеличение содержания в дисперсной системе ионов-пептизаторов за счет повышения соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,73 до 1 : 1,20. Процесс пептизации начинается и завершается при определенном содержании в дисперсной системе электролита, обеспечивающем ее рН в требуемом диапазоне (табл. 6).

Присутствие в дисперсной системе ионов-пептизаторов способствует постепенному дезагрегированию коагулятов, имеющих размер 1050–1500 и 550–1200 нм в нейтральных и высокосмоляных эмульсиях соответственно. Следствием этого является получение новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц. Они имеют средний диаметр (d_n), максимально приближающийся к исходному размеру частиц дисперсной фазы (d_0).

После завершения пептизационного процесса образуются мелкодисперсные проклеивающие комплексы, о чем свидетельствует выполнение условия $d_n \approx d_0$.

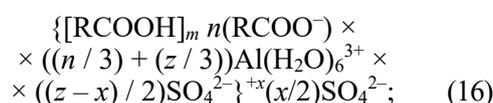
Область IV свидетельствует о существовании агрегативно устойчивых пептизированных частиц, являющихся мелкодисперсными ($d_n \approx d_0$) и положительно заряженными ($\xi_n \gg +20$ мВ). Соотношение канифольная эмульсия : электролит находится в диапазоне от 1 : 1,20 до 1 : 1,32. Увеличение содержания электролита в дисперсной системе способствует повышению количества ка-

тионов $Al(H_2O)_6^{3+}$, присутствующих в адсорбционном слое структурных единиц, и, следовательно, возрастанию положительных значений электрокинетического потенциала пептизированных частиц (ξ_n). Достижимые значения составляют $\xi_n = +x$ и $\xi_n = +2a$ для частиц, полученных при использовании нейтральных (16) и высокосмоляных (17) канифольных эмульсий соответственно.

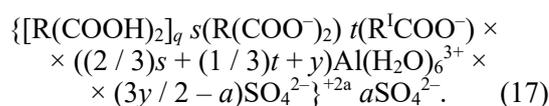
Строение структурных единиц пептизированных частиц существенно отличается от структуры исходных частиц дисперсной фазы ((1)–(6)), коагулюмов ((7)–(9)) и коагулятов ((10)–(15)). Принципиальное отличие состоит в строении адсорбционных и диффузных слоев.

Структурные единицы пептизированных частиц имеют следующее строение:

– при использовании нейтральных канифольных эмульсий:



– при использовании высокосмоляных канифольных эмульсий:



Пептизированные частицы отличаются строением, показанным в выражениях (16) и (17) в фигурных скобках. Они являются положительно заряженными. Ядром пептизированных частиц выступает компактный агрегат, состоящий из свободных смоляных кислот, на поверхности которых располагаются потенциалопределяющие ионы. Последние играют стабилизирующую роль. Получено, что при использовании нейтральных канифольных эмульсий в составе адсорбционного и диффузного слоев пептизированных частиц (16) присутствуют противоионы SO_4^{2-} в количествах $(z-x)/2$ и $x/2$ соответственно, а при использовании высокосмоляных эмульсий (17) – в количествах $(3y/2 - a)$ и a соответственно.

Таблица 6

Условия протекания процесса пептизации в области III

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	рН дисперсной системы	
		начало процесса пептизации	Завершение процесса пептизации
Нейтральная	Одноосновная	6,2	5,9
	Двухосновная	6,2	5,8
	Трехосновная	7,2	6,9
Высокосмоляная	Одноосновная	7,3	7,2
	Двухосновная	7,3	7,2
	Трехосновная	6,3	6,0

Пептизированные частицы, обладая энергией отталкивания, в отличие от коагулятов и коагулятов, не подвергаются агрегированию. При этом ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, входящие в состав адсорбционного слоя, усиливают положительные значения электрокинетического потенциала пептизированных частиц.

Установлено, что пептизированные частицы сохраняют свою агрегативную устойчивость при строго определенных значениях pH дисперсных систем (табл. 7). Эти данные свидетельствуют о важной роли электролита и присутствующих в нем ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$.

Структура пептизированных частиц подтверждается результатами электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 2 и табл. 8), приведенного в качестве примера при использовании высокосмоляной (двухосновной) канифольной эмульсии.

Из табл. 8 видно, что элементный состав коагулятов отличается от элементного состава пептизированных частиц. Особенно заметно это отражается на содержании алюминия (Al) и серы (S), что можно объяснить тем фактом, что в адсорбционном слое пептизированных частиц, структура которых представлена в выражении (17), присутствуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Сопоставительный анализ представленных данных подтверждает изменение строения структурной единицы дисперсной фазы пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий.

Установлено, что процесс пептизации может протекать полностью ($d_n \approx d_0$) или частично ($d_n > d_0$). Характер этого процесса зависит от состава и свойств исходных дисперсных систем (табл. 9). Полученные новые проклеивающие комплексы (пептизированные частицы) отличаются размерами (d_n) и электрокинетическим потенциалом (ξ_n).

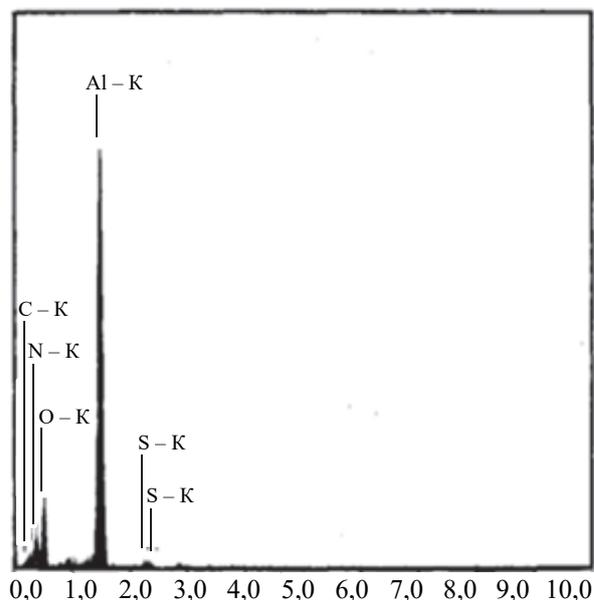


Рис. 2. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа пептизированных частиц, полученных при использовании электролита с pH 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$)

Таблица 7

Значения pH дисперсных систем для обеспечения агрегативной устойчивости пептизированных частиц

Вид канифольной эмульсии	Вид смоляной кислоты	Значения pH дисперсных систем	
		начало области	окончание области
Нейтральная	Одноосновная	5,9	5,6
	Двухосновная	5,8	5,2
	Трехосновная	6,9	6,5
Высокосмоляная	Одноосновная	7,2	6,5
	Двухосновная	7,2	6,5
	Трехосновная	6,0	5,7

Таблица 8

Элементный состав коагулятов и пептизированных частиц при использовании в дисперсной системе электролита с pH 1,95 (содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$)

Состав дисперсной системы		Элементный состав (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)				
соотношение канифольная эмульсия : электролит	вид проклеивающих комплексов	C	N	O	Al	S
1 : 0,52	Коагуляты	<u>23,03</u>	<u>2,04</u>	<u>28,34</u>	<u>46,59</u>	–
		31,26	2,55	33,21	32,98	
1 : 1,25	Пептизированные частицы	<u>20,03</u>	<u>2,01</u>	<u>27,14</u>	<u>48,63</u>	<u>2,19</u>
		30,18	2,12	29,18	33,14	5,38

Таблица 9

Влияние исходных дисперсных систем на свойства пептизированных частиц и характер процесса пептизации

Исходные дисперсные системы				Свойства пептизированных частиц		Характер процесса пептизации
вид канифольной эмульсии	вид смоляной кислоты	d_0 , нм	ξ_0 , мВ	d_n , нм	ξ_n , мВ	
Нейтральная	Одноосновная	160	-45	160–165	от +27 до +30	Полностью
	Двухосновная	175	-70	340–360	от +22 до +25	Частично
	Трехосновная	195	-73	450–500	от +22 до +25	Частично
Высокосмоляная	Одноосновная	180	-25	180–183	от +30 до +35	Полностью
	Двухосновная	185	-38	185–188	от +32 до +37	Полностью
	Трехосновная	215	-86	215–216	от +28 до +32	Частично

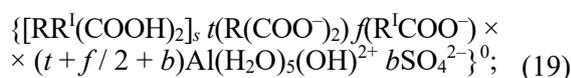
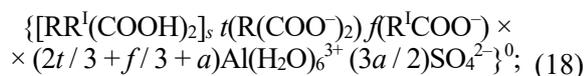
Следовательно, структура и свойства пептизированных частиц зависят от состава и свойств исходных дисперсных систем, полученных с использованием нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и отличающихся структурой смоляных кислот (одно-, двух- и трехосновных).

Установлено, что структурные единицы пептизированных частиц, образовавшихся при использовании нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий, в целом являются идентичными, поскольку содержат ядро и адсорбционный и диффузный слой. Ядром структурных единиц пептизированных частиц является компактный агрегат, сформированный из свободных и нейтрализованных смоляных кислот.

Однако адсорбционный слой полученных новых частиц в отличие от коагулюмов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции исследуемых канифольных эмульсий, дополнительно содержит ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Определено, что ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$ придают пептизированным частицам положительный электрокинетический потенциал, который находится в диапазоне от +32 до +37 мВ. Это позволяет осуществить процесс проклейки в режиме гетероадагуляции за счет обеспечения равномерного распределения монослоем и прочной фиксации пептизированных частиц на поверхности волокон. Следствием этого является улучшение гидрофобности бумаги и картона, о чем свидетельствует снижение показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» от 30–40 до 11–21 г/м².

Область V характеризуется возобновлением коагуляционного процесса и образованием крупнодисперсных коагулятов, размер которых превышает 3500 нм и достигает 6500 нм. Присутствующие ионы участвуют в образовании электронейтральных коагулюмов следующего строения:



Структура коагулюмов, полученных в присутствии электролита с pH 4,30, и сформированных из них коагулятов подтверждается результатами исследования (рис. 3 и табл. 8).

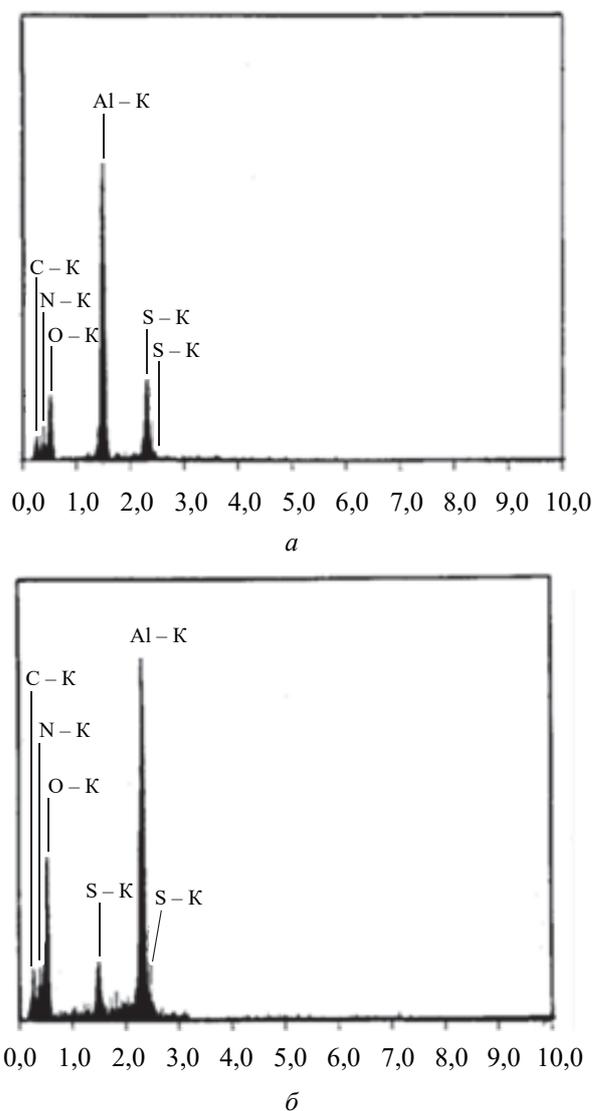


Рис. 3. Результаты электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа коагулятов, образовавшихся в области V при использовании нейтральных (а) и высокосмоляных (б) канифольных эмульсий

Электрокинетический потенциал коагулятов (непептизирующихся) находится в области критических значений и максимально приближается к изоэлектрическому состоянию, когда $\xi \rightarrow 0$. Этому способствует увеличение содержания в дисперсной системе электролита, когда соотношение канифольная эмульсия : электролит составляет 1 : 3,00 и 1 : 5,00 при проклейке целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Процесс электролитной коагуляции протекает во второй области. Такие условия получения проклеивающих комплексов моделируют существующую технологию проклейки волокнистых суспензий в режиме гомотоагуляции.

Коагуломы (18)–(20) образуются из пептизированных частиц, потерявших агрегативную устойчивость из-за избыточного содержания в дисперсной системе ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. При этом в диффузных слоях коагулолов отсутствуют ионы SO_4^{2-} , поскольку все их эквивалентное количество находится в адсорбционных слоях. Установлено, что коагуломы отличаются качественным составом адсорбционных слоев, поскольку в их состав входят разные ионы ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (18), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (19), $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (20) и SO_4^{2-} (18)–(20)).

Сопоставительный анализ результатов исследования (рис. 3 и табл. 8) свидетельствует о том, что коагуломы, агрегирующиеся в коагуляты, содержат в своей структуре углерод (С), кислород (О), алюминий (Al) и серу (S). Однако в дисперсной системе (рис. 3, б) дополнительно присутствует азот (N), поскольку в составе ядра содержится азотсодержащее модифицирующее вещество. Элементный состав коагулолов отличается тем, что, во-первых, ядро мицеллы сформировано из компактных агрегатов и потенциалоопределяющих ионов различной структуры и, во-вторых, в состав адсорбционных слоев входит разное количество ионов-коагуляторов.

Следовательно, увеличение содержания электролита в исследуемых дисперсных системах, содержащих пептизированные частицы, приводит к изменению структуры проклеивающих комплексов и их свойств. Образовавшиеся коагуломы агрегируются, что можно объяснить протеканием коагуляционного процесса в области II электролитной коагуляции. Установлено, что повышение электрокинетического потенциала пептизированных частиц сопровождается увеличением содержания ионов SO_4^{2-} в составе адсорбционных слоев коагулолов, агрегирующихся в крупнодисперсные электронейтральные коагуляты. Поэтому процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных), протекающий в традиционном режиме гомотоагуляции (существующая технология), не обеспечивает равномерного распределения и прочной фиксации проклеивающих комплексов (коагулятов) на поверхности волокон. Это является одной из основных причин нежелательного снижения гидрофобности бумаги и картона, о чем свидетельствует повышение показателя «впитываемость при одностороннем смачивании» от 30 до 40 г/м².

Область VI отличается от области V избыточным содержанием в дисперсной системе электролита, о чем свидетельствует повышение соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 3,00 до 1 : 4,55 в целлюлозных суспензиях и от 1 : 5,00 до 1 : 6,55 в макулатурных суспензиях. Коагуляция сопровождается седиментацией агломератов. При этом в дисперсной системе присутствуют коагуляты, находящиеся во взвешенном состоянии, и крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки. Нежелательный процесс гомотоагуляции усиливается, что приводит к дальнейшему ухудшению гидрофобности бумаги и картона из-за повышения впитываемости при одностороннем смачивании от 40 до 70 г/м².

Таблица 10

Элементный состав коагулятов в зависимости от составов исходных дисперсных систем

Составы исходных дисперсных систем		Элементный состав коагулятов (числитель – % мас., знаменатель – % атомные)				
вид канифольной эмульсии	вид смоляной кислоты	С	N	О	Al	S
Нейтральная	Одноосновная	<u>24,88</u>	–	<u>27,00</u>	<u>45,12</u>	<u>3,00</u>
		31,86		27,01	35,08	6,05
	Двухосновная	<u>28,64</u>	<u>2,01</u>	<u>24,18</u>	<u>44,75</u>	<u>2,43</u>
		36,48	2,13	26,00	32,15	5,37
	Трехосновная	<u>27,46</u>	<u>3,05</u>	<u>25,04</u>	<u>45,00</u>	<u>2,50</u>
		33,67	3,47	26,17	34,57	5,59
Высокосмоляная	Одноосновная	<u>20,94</u>	–	<u>26,91</u>	<u>47,32</u>	<u>2,82</u>
		30,72		27,94	33,06	6,15
	Двухосновная	<u>19,18</u>	<u>3,15</u>	<u>27,82</u>	<u>45,14</u>	<u>4,71</u>
		21,14	3,78	28,14	39,80	7,14
	Трехосновная	<u>20,90</u>	<u>2,75</u>	<u>27,05</u>	<u>46,15</u>	<u>3,15</u>
		26,40	2,84	27,08	37,14	6,54

Следовательно, процесс проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции (существующая технология), протекающий в области VI, свидетельствует об избыточном содержании в дисперсной системе электролита. Последний усиливает коагуляционный процесс, что ухудшает свойства проклеивающих комплексов и снижает их гидрофобизирующее действие на бумагу и картон.

Заключение. Использование для гидрофобизации бумаги и картона нейтральных и высокомолекулярных канифольных эмульсий позволяют получать проклеивающие комплексы в виде коагулятов (существующая технология) и пептизированных частиц (разработанная технология).

Частицы дисперсной фазы, содержащиеся в исходных канифольных эмульсиях, отличаются структурой (составом ядра и адсорбционных и диффузных слоев), электрокинетическим потенциалом ($-25 \leq \xi_0 \leq -86$ мВ), размерами ($160 \leq d_0 \leq 215$ нм) и способностью оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон. Одним из основных факторов, влияющих на структуру и свойства сформированных проклеивающих комплексов, является содержание в дисперсной системе электролита $Al_2(SO_4)_3$ и присутствующие в нем ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} .

Определено, что при увеличении соотношения канифольная эмульсия : электролит от 1 : 0,10 до 1 : 3,00 и более в дисперсной системе протекают шесть видов процессов, оказывающих существенное влияние на структуру и свойства проклеивающих комплексов. В области I формируются отрицательно заряженные коагуломы. В обнаруженных нами трех следующих областях II–IV (предлагаемая технология) последовательно протекают следующие процессы: сначала – коагуляция (область II), в результате чего образуются коагуляты, способные к пептизации (деагрегированию), а затем – их пептизация (область III), благодаря чему формируются новые проклеивающие комплексы в виде пептизированных частиц; в области IV эти частицы

сохраняют свою агрегативную устойчивость. Две следующие области V и VI (существующая технология) характерны для соотношения канифольная эмульсия : электролит, превышающего 1 : 3,00; в этом случае возобновление коагуляционного процесса приводит сначала к образованию крупнодисперсных коагулятов (область V), не способных к пептизации, а затем (область VI) – коагулятов, находящихся во взвешенном состоянии и / или образующих осадки.

Впервые показано, что замена коагулятов (существующая технология – формируются в областях V и VI) на пептизированные частицы (предлагаемая технология – образуются в областях II–IV) позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетерокоагуляции. Достижимый положительный эффект объясняется не только улучшением свойств проклеивающих комплексов, но и повышением их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон. Этому способствует присутствие в дисперсной системе необходимого количества электролита и формирование коагулонов (мицелл), отличающихся строением ядра и адсорбционного и диффузного слоев. Поэтому изменение структуры коагулонов способствует формированию из них проклеивающих комплексов, размеры которых уменьшаются от 3500–6500 до 160–215 нм, а электрокинетический потенциал, наоборот, повышается от изоэлектрического состояния до положительных значений (от +32 до +37 мВ).

Следствием этого является обеспечение равномерности распределения новых проклеивающих комплексов (мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц) монослоем и повышение прочности их фиксации на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Поэтому гидрофобность бумаги и картона улучшается в 1,9–2,7 раза, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании от 30–40 до 11–21 г/м².

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. Москва: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб., 2013. 151 с.
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
6. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП. 2012. 80 с.
7. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // *Химия растительного сырья.* 2012. № 3. С. 197–202.

8. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / В. И. Комаров [и др.] СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
10. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
11. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. Voith, 2002. 186 p.
12. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgange unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1978. No. 18. P. 709–714.
14. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 187–190.
15. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10. С. 363–366.
16. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // Proceedings of BSTU. No. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. 2014. P. 125–127.
18. Копылов М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.
19. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982. 400 с.
20. Фридрихберг Д. К. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия, 1984. 368 с.

References

1. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).
2. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).
3. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).
4. Khovansky V. V., Duboviy, V. K. Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg., 2013. 151 p. (In Russian).
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.
6. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).
7. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. Inter-Fiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).
8. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologiya* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
9. Komarov V. I., Laptev L. N., Koverninskiy I. N., Vinogradova S. G., Glazunov A. I., Bel'skiy A. P., Akim E. L., Nevolin V. F. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Tom 2. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of pulp and paper production. Vol. 2. Production of paper and cardboard. Part 2. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, Polytekhnika Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
10. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).
11. G. Kotitschke "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. Voith, 2002. 186 p.

12. Loretzen & Wetter. *Paper Testing and Process Optimization*. L & Handbook, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgänge beim unter dem Schaber Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, pp. 709–714.
14. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
15. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
16. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).
17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2014, pp. 125–127.
18. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Raspredelenie razlichnyh form alyuminiya (III) i medi (II) v rastvorah i skhema processa geteroayadernogo gidroksokompleksoobrazovaniya. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).
19. Frolov Y. G. *Kurs kolloidnoy khimii (Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy)* [Course of colloid chemistry (Surface phenomena and dispersed systems)]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 400 p. (In Russian).
20. Fridrihberg D. K. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 368 p. (In Russian).

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Herman Nataliya Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 15.03.2022