

УДК 676.085.2

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА БУМАГУ И КАРТОН

Статья посвящена изучению способов повышения гидрофобности бумаги и картона за счет улучшения гидрофобизирующих свойств новых канифольных эмульсий (КЭ), полученных на основе канифольных модифицированных продуктов. Новые высокосмоляные и нейтральные канифольные эмульсии отличаются структурой частиц дисперсной фазы за счет использования в КЭ стабилизирующих веществ различной природы: крахмала модифицированного МК-1, ПАВ, латексной дисперсии, казеината аммония. Исследования проводились в сравнении с известными аналогами, не содержащими стабилизирующего вещества.

Химическая природа и концентрация стабилизирующего вещества оказывают существенное влияние на агрегативную устойчивость и стабильность канифольных эмульсий. Эффективность действия исследуемых стабилизаторов соответствует упорядоченной последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Высокой агрегативной устойчивостью обладают канифольные эмульсии, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения: ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$ мас. %), 13 ($C = 2,0$ мас. %) и 4 ($C = 3,0$ мас. %); латексную дисперсию – образцы 11 ($C = 1,0$ мас. %) и 15 ($C = 1,5$ мас. %); казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$ мас. %) и 10 ($C = 19,0$ мас. %). Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о повышении гидрофобизирующих свойств в сравнении с известными аналогами на 4,0–25,4% в зависимости от природы и концентрации стабилизирующего вещества.

Установлено, что эффективность гидрофобизирующего действия новых канифольных эмульсий зависит не только от структуры частиц дисперсной фазы, но и от ее содержания в проклеенных волокнистых суспензиях, оптимальной концентрацией которых является $R = 2\%$ от а. с. в.

Ключевые слова: канифольная эмульсия, смоляные кислоты, модификация, нейтрализация, стабилизация, дисперсная система, гидрофобизирующие свойства.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 62–70. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-7.

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

STUDY OF THE HYDROPHOBIZING ACTION OF THE DEVELOPED ROSIN EMULSIONS ON PAPER AND CARDBOARD

The article is devoted to the study of ways to increase the hydrophobicity of paper and cardboard by improving the hydrophobic properties of new rosin emulsions (CE), obtained on the basis of modified rosin products. New high-resin and neutral rosin emulsions differ in the structure of particles of the dispersed phase due to the use of stabilizing substances of various nature in CE: modified starch MK-1, surfactant, latex dispersion, ammonium caseinate. The studies were carried out in comparison with known analogues that do not contain a stabilizing agent.

The chemical nature and concentration of the stabilizing agent have a significant impact on the aggregative stability and stability of rosin emulsions. The effectiveness of the studied stabilizers corresponds to the ordered sequence: ammonium caseinate > surfactant > latex dispersion > modified starch.

Rosin emulsions have high aggregative stability when the following compounds are used as stabilizing agents: surfactants – samples 13а ($C = 1.0$ wt. %), 13 ($C = 2.0$ wt. %) and 4 ($C = 3.0$ wt. %); latex dispersion – samples 11 ($C = 1.0$ wt. %) and 15 ($C = 1.5$ wt. %); ammonium caseinate – samples 14 ($C = 16.0$ wt. %) and 10 ($C = 19.0$ wt. %). It has been established that the effectiveness of the hydrophobic action of new rosin emulsions depends not only on the structure of the particles of the dispersed phase, but also on its content in sized fibrous suspensions, the optimal concentration of which is $R = 2\%$ absolutely dry matter.

A comparative analysis of the results of the study indicates an increase in water-repellent properties in comparison with known analogues by 4.0–25.4%, depending on the nature and concentration of the stabilizing substance.

Keywords: rosin emulsion, resin acids, modification, neutralization, stabilization, dispersion system, water-repellent properties.

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Misurov O. A., Dashkevich S. A. Study of the hydrophobizing action of the developed rosin emulsions on paper and cardboard. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 62–70. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-7 (In Russian).

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности в Республике Беларусь и за рубежом характеризуется постоянным наращиванием объемов производства высококачественных видов бумажной и картонной продукции, отличающихся свойствами и областью применения. Крупнотоннажными потребителями выпускаемой продукции являются полиграфическая, фармацевтическая, пищевая, мебельная, строительная и другие отрасли промышленности.

Особую актуальность приобретают высококачественные виды бумаги и картона, обладающие улучшенной гидрофобностью. Для их получения необходимо использовать проклеивающие вещества на канифольной основе (получают на основе модифицированных видов канифоли) и синтетические эмульсии (производят на основе димеров алкилкетенов) [1, 2].

Однако на протяжении последних 15 лет синтетические эмульсии импортного производства (в виде эмульсий AKD различного состава, имеющие торговые марки Flousize-200, Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150 HP и др.) полностью вытеснили модифицированные виды талловой и живичной канифоли марок ТМ и ЖМ соответственно. Следует отметить, что существенным недостатком синтетических эмульсий является их избирательная способность к проклейке волокнистых суспензий; их эффективность проявляется преимущественно в целлюлозных суспензиях, в то время как для других видов волокнистых полуфабрикатов их применение является менее эффективным или совсем неэффективным [3–7].

На кафедре химической переработки древесины БГТУ продолжается активное развитие научной школы в области лесохимии по направлению получения высокоэффективных проклеивающих веществ на канифольной основе, являющихся в отличие от синтетических универсальными, поскольку они способны проявлять высокую эффективность при проклейке различных видов волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой (pH 4,8–5,2) и нейтральной (pH 6,5–7,2) средах.

В настоящее время значительно возрос научный и практический интерес к модифицированным видам талловой канифоли. Приготовленные на их основе канифольные эмульсии

(нейтральные и высокосмоляные) в отличие от синтетических (импортных) являются эффективными при использовании их в различных видах волокнистых суспензий, содержащих волокна целлюлозы, полуцеллюлозы, макулатуры, термомеханической массы (ТММ), беленой химико-термомеханической массы (БХТММ) и т. д. Важно отметить, что канифольные эмульсии обладают уникальным свойством – универсальностью, поскольку они являются эффективными в различных видах волокнистых суспензий, полученных из первичных и вторичных полуфабрикатов, в то время как синтетические эмульсии обладают повышенной избирательностью и являются эффективными только в целлюлозных (первичных) суспензиях [8–13].

Эффективность применения канифольных эмульсий в технологии бумаги и картона традиционно оценивают по показателю «впитываемость при одностороннем смачивании» (ВПИТ). Этот показатель характеризует степень гидрофобности бумаги и картона. Впитываемость может быть высокой, средней и низкой или отсутствовать. Клееные и неклееные виды бумаги и картона отличаются гидрофобностью (ВПИТ) [14–16].

Степень гидрофобности бумаги и картона характеризуют по показателю ВПИТ следующим образом:

- высокая ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$) для *сильноклееных* видов бумаги и картона;
- средняя ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г}/\text{м}^2$) для *среднеклееных* видов бумаги и картона;
- низкая ($50 \leq \text{ВПИТ} \leq 70 \text{ г}/\text{м}^2$) для *слабоклееных* видов бумаги и картона;
- отсутствует ($\text{ВПИТ} \geq 70 \text{ г}/\text{м}^2$) для *неклееных* видов бумаги и картона.

Для высококачественных видов бумаги и картона впитываемость при одностороннем смачивании должна быть минимальной и, следовательно, значение этого показателя не должно превышать $30 \text{ г}/\text{м}^2$ ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$).

Для средне- или слабоклееных видов бумаги и картона впитываемость при одностороннем смачивании превышает $30 \text{ г}/\text{м}^2$ и находится в следующих диапазонах $30–50$ и $50–70 \text{ г}/\text{м}^2$ соответственно.

Для неклееных видов бумаги и картона $\text{ВПИТ} \geq 70 \text{ г}/\text{м}^2$ и достигает $120 \text{ г}/\text{м}^2$ и более.

Впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ) зависит от многих технологических факторов, среди которых наиболее важными, по нашему мнению, являются:

- 1) структура частиц дисперсной фазы канифольной эмульсии (КЭ);
- 2) гидрофобизирующие свойства частиц дисперсной фазы КЭ (дисперсность, электрокинетический потенциал, способность к коагуляции и пептизации, характер распределения и прочность фиксации на поверхности волокон);
- 3) содержание КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от а. с. в.).

Нерешенной научной проблемой является смещение процесса проклейки волокнистых суспензий из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции при одновременном максимальном сохранении первоначальной прочности бумаги и картона. При этом конкурирующие процессы проклейки и упрочнения не должны препятствовать одновременному улучшению комплекса основных показателей качества бумаги и картона, объединенных в блок «гидрофобность – прочность».

Нерешенной технической проблемой является снижение размеров частиц дисперсной фазы канифольных эмульсий и повышение их электрокинетического потенциала, а также уменьшение степени агрегирования коагулюмов и повышение дисперсности образовавшихся проклеивающих комплексов.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о способах повышения гидрофобности бумаги и картона за счет улучшения гидрофобизирующих свойств канифольных эмульсий обуславливает актуальность настоящих исследований с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – изучить гидрофобизирующее действие разработанных канифольных эмульсий на образцы бумаги и картона и сравнить их эффективность с известными аналогами.

Основная часть. В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ изготовлены образцы бумаги ((46 ± 1) г/м²) и элементарные слои картона ((46 ± 1) г/м²), которые отличаются видом присутствующих в их структуре канифольных эмульсий. Их содержание в волокнистых суспензиях составляло 2 и 4% от а. с. в. В качестве волокнистого полуфабриката использовали целлюлозу сульфатную беленую хвойную, выпускаемую на единственном предприятии Республики Беларусь (ОАО «Светлогорский ЦКК»). Ее применение на отечественных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности обеспечивает решение одной из актуальных проблем – импортозамещение.

Для исследования выбраны образцы канифольных эмульсий с высокими физико-химическими свойствами. Они содержали частицы дисперсной фазы, для получения которых использованы следующие исследуемые стабилизирующие вещества:

- ПАВ (образцы 13а, 13, 4 и 16);
- латексная дисперсия (образцы 11, 15, 12, 5);
- казеинат аммония (образцы 14 и 10);
- крахмал модифицированный МК-1 (образцы 18, 19 и 21).

Основные физико-химические свойства образцов исходных разработанных пастообразных высокосмоляных модифицированных продуктов и полученных на их основе канифольных эмульсий в зависимости от природы и концентрации (C , мас. %) стабилизирующего вещества представлены в таблице.

Из таблицы видно, что стабилизирующее действие крахмала модифицированного МК-1 уступает стабилизирующему действию ПАВ, латексной дисперсии и казеината аммония. Об этом свидетельствует агрегативная устойчивость канифольных эмульсий. Агрегативная устойчивость КЭ является высокой, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или вообще отсутствует (не более 2–3 ч).

Высокой агрегативной устойчивостью обладают КЭ, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения:

- 1) ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$ мас. %), 13 ($C = 2,0$ мас. %) и 4 ($C = 3,0$ мас. %);
- 2) латексную дисперсию – образцы 11 ($C = 1,0$ мас. %) и 15 ($C = 1,5$ мас. %);
- 3) казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$ мас. %) и 10 ($C = 19,0$ мас. %).

Средней агрегативной устойчивостью обладают КЭ, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения:

- ПАВ – образец 16 ($C = 4,0$ мас. %);
- латексную дисперсию – образцы 12 ($C = 2,0$ мас. %) и 5 ($C = 2,5$ мас. %);
- крахмал модифицированный – образец 18 ($C = 2,0$ мас. %).

Во всех остальных случаях для канифольных эмульсий, частицы дисперсной фазы которых стабилизированы крахмалом модифицированным МК-1, характерна низкая агрегативная устойчивость (образец 19) или она отсутствует (образец 21). Этот факт является отрицательным, поскольку сдерживает применение КЭ при получении бумаги и картона в производственных условиях.

Поэтому гидрофобизирующее действие разработанных КЭ определяли для тех дисперсных систем, которые обладают высокой и средней агрегативной устойчивостью.

Физико-химические свойства разработанных высокосмоляных модифицированных продуктов и агрегативная устойчивость полученных на их основе канифольных эмульсий (КЭ) в зависимости от природы и концентрации стабилизирующего вещества

Номер образца КЭ	Высокосмоляной модифицированный канифольный продукт					Канифольная эмульсия	
	Стабилизирующее вещество		Физико-химические свойства				
	Природа	C, мас. %	Содержание сухого вещества, %	C _{своб.} , %	Кислотное число, мг КОН/г		
Образец 13а	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	Высокая	
Образец 13		2,0	44,9	33,2	152,4		
Образец 4		3,0	55,4	28,5	148,3		
Образец 16		4,0	62,7	36,6	152,6	Средняя	
Образец 11	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	Высокая	
Образец 15		1,5	66,0	31,8	153,3		
Образец 12		2,0	64,2	29,5	150,7		
Образец 5		2,5	65,8	25,1	150,9	Средняя	
Образец 14	Казеинат аммония	16,0	49,6	38,0	156,0	Высокая	
Образец 10		19,0	50,4	38,4	150,6		
Образец 18	Крахмал модифицированный МК-1	2,0	51,0	33,1	152,7	Средняя	
Образец 19		3,0	51,8	26,2	149,4	Низкая	
Образец 21		4,0	49,4	28,7	148,5	Отсутствует	

* Агрегативная устойчивость КЭ является высокой, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, либо средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или отсутствует (не более 2–3 ч).

На рисунке приведены зависимости, демонстрирующие гидрофобизирующее действие на бумагу ((46 ± 1) г/м²) и элементарные слои картона ((46 ± 1) г/м²) известной эмульсии ТМ (образец сравнения) и образцов синтезированных новых видов канифольных эмульсий, отличающихся структурой частиц дисперсной фазы за-

счет изменения вида и концентрации исследуемых стабилизирующих веществ.

Установлено, что стабилизирующие вещества по своей эффективности располагаются в следующей последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный МК-1.



Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги ((46 ± 1) г/м²) и элементарных слоев картона ((46 ± 1) г/м²) при использовании существующего аналога ТМ и образцов синтезированных новых канифольных эмульсий (КЭ):

ТМ – образец сравнения (без стабилизирующего вещества); 12а – синтезированный новый образец без стабилизирующего вещества; 4–16 – синтезированные новые образцы КЭ, отличающиеся видом и концентрацией стабилизирующего вещества

Из рисунка видно, что разработанные новые высокосмоляные и нейтральные канифольные эмульсии, отличающиеся структурой частиц дисперской фазы за счет использования исследуемых стабилизирующих веществ (образцы 4–16), по сравнению с известным аналогом ТМ (не содержит стабилизирующего вещества) обладают не только неограниченной смешиваемостью с водой и повышенной агрегативной устойчивостью, но и улучшенными гидрофобизирующими свойствами.

Канифольные эмульсии, не содержащие стабилизирующие вещества. К таким канифольным эмульсиям относятся образец сравнения ТМ и разработанный образец 12а.

Использование образца сравнения ТМ (без стабилизирующего вещества) в количествах 2 и 4% от а. с. в. не позволяет придать образцам бумаги и элементарным слоям картона впитываемость при одностороннем смачивании в пределах 40 и 35 г/м² соответственно. Это свидетельствует о средних гидрофобизирующих свойствах образца сравнения ТМ. Поэтому применение известного аналога (образца сравнения ТМ) позволяет получать бумагу и картон, относящиеся к категории среднеклееных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г/м}^2$), а не сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$).

Установлено, что замена образца сравнения ТМ на разработанную КЭ (образец 12а) позволяет улучшить гидрофобность бумаги и картона в 1,49–1,54 раза. Об этом свидетельствует снижение ВПИТ от 40,0 до 26,8 г/м² (в 1,49 раза) при $R = 2\%$ от а. с. в. и от 35 до 22,8 г/м² (в 1,54 раза) при $R = 4\%$ от а. с. в.

Получено, что повышение R от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) способствует дополнительному увеличению ВПИТ от 1,49 до 1,54 раза, т. е. в 0,6 раза. Этот прирост гидрофобности бумаги и элементарных слоев картона является незначительным. Поэтому достаточным содержанием КЭ в про克莱енных волокнистых суспензиях можно считать $R = 2\%$ от а. с. в., поскольку повышение R в 2 раза сопровождается нежелательным ростом материальных затрат на получение бумаги и картона и, соответственно, увеличением их себестоимости.

Следовательно, модифицирование смоляных кислот канифоли по разработанной технологии (предлагается применять моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов (ВЖС)) одной из двух видов фракций (C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14}) в отличие от существующей технологии (применяют моноэтилцеллозольмалеинат) позволяет улучшить гидрофобизирующие свойства канифольных эмульсий в 1,49–1,54 раза. Достоинством разработанных КЭ (нейтральных и высокосмоляных) от известных аналогов

является возможность смещения процесса проклейки волокнистых суспензий из кислой среды ($\text{pH } 4,8$ – $5,2$) в более рациональные – нейтральную ($\text{pH } 6,5$ – $7,2$) и слабощелочную ($\text{pH } 7,3$ – $7,5$). Однако разработанные канифольные эмульсии (в особенности высокосмоляные) обладают средней агрегативной устойчивостью из-за отсутствия в структуре частиц дисперской фазы стабилизирующих веществ; этот недостаток может вызывать определенные технологические трудности при их использовании в производственных условиях. Поэтому необходимость применения стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперской фазы разработанных КЭ является очевидной.

Канифольные эмульсии, содержащие стабилизирующие вещества. К таким канифольным эмульсиям, как видно из таблицы, относятся разработанные образцы 4–16, обладающие высокой и средней агрегативной устойчивостью. По этому свойству их целесообразно использовать в технологии бумаги и картона.

В качестве образцов сравнения выбрали КЭ, не содержащие стабилизирующие вещества. К их числу относятся известный аналог ТМ и разработанная КЭ (образец 12а).

Частицы дисперской фазы КЭ (образцы 4–16) отличались структурой за счет использования стабилизирующих веществ при их концентрации C , мас. %:

1) ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$), 13 ($C = 2,0$), 4 ($C = 3,0$) и 16 ($C = 4,0$);

2) латексная дисперсия – образцы 11 ($C = 1,0$), 15 ($C = 1,5$), 12 ($C = 2,0$) и 5 ($C = 2,5$);

3) казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$) и 10 ($C = 19,0$).

Из рисунка видно, что новые канифольные эмульсии (образцы 4–16), содержащие стабилизирующие вещества, в отличие от КЭ, полученных без использования стабилизирующих веществ (известного аналога ТМ ($35,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 40,0 \text{ г/м}^2$) и разработанного образца 12а ($22,8 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,8 \text{ г/м}^2$)), обладают улучшенными гидрофобизирующими свойствами.

Установлено, что присутствие стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперской фазы КЭ в необходимом количестве C_h , мас. %, способствует не только повышению агрегативной устойчивости дисперсных систем, но и улучшению их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон. Исследование проведено при содержании КЭ (R , % от а. с. в.) в про克莱енных волокнистых суспензиях, равном 2 и 4% от а. с. в.

Выявлены следующие особенности применения в структуре частиц дисперской фазы КЭ стабилизирующих веществ при их концентрации C , мас. %:

1) при использовании ПАВ ($1,0 \leq C \leq 4,0$ мас. %):

– увеличение концентрации ПАВ от 2,0 до 4,0 мас. % приводит к нежелательному повышению ВПИТ от 22,2–26,2 ($C = 1,0$ мас. %) до 23,6–33,2 ($C = 2,0$ мас. %), 20,0–37,2 ($C = 3,0$ мас. %) и 22,0–37,5 $\text{г}/\text{м}^2$ ($C = 4,0$ мас. %); образцы бумаги и картона относятся к категории среднеклееных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г}/\text{м}^2$) при $C > 1,0$ мас. % и $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в.;

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой (ВПИТ не превышает 26,2 $\text{г}/\text{м}^2$) в том случае, когда, во-первых, в структуре частиц дисперсной фазы КЭ присутствует ПАВ с концентрацией $C = 1,0$ мас. % и, во-вторых, в проклеенной волокнистой суспензии имеется КЭ в количестве $R = 2\%$ от а. с. в.; присутствие ПАВ способствует дополнительному улучшению гидрофобизирующих свойств КЭ от 49–54 до 53–59%, что объясняет уменьшение ВПИТ на 4,0–5,5% (от 22,8–26,8 $\text{г}/\text{м}^2$ при $C = 0$ до 22,2–26,2 $\text{г}/\text{м}^2$ при $C = 1,0$ мас. %); образцы бумаги и картона относятся к категории сильноклееных (ВПИТ $\leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$);

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на 1,4–2,2 $\text{г}/\text{м}^2$ (на 8,5–9,6%); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции;

– необходимая концентрация ПАВ, выполняющего роль стабилизирующего вещества, составляет $C_h = 1,0$ мас. %;

– предпочтительное содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии составляет $C_n = 2,0\%$ от а. с. в.;

– образцы бумаги и картона обладают высокой гидрофобностью (ВПИТ $\leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$) при $C_h = 1,0$ мас. % и $C_n = 2,0\%$ от а. с. в., поэтому они являются сильноклееными и относятся к категории высококачественных, что имеет важное практическое значение;

2) при использовании латексной дисперсии ($1,0 \leq C \leq 2,5$ мас. %):

– увеличение концентрации латексной дисперсии от 1,0 до 2,5 мас. % приводит к изменению ВПИТ образцов бумаги и элементарных слоев картона; эти изменения зависят от содержания в проклеенной волокнистой суспензии КЭ (R , % от а. с. в.) следующим образом:

а) при $R = 2\%$ от а. с. в. значения ВПИТ сначала уменьшаются от 29,5 ($C = 1,0$ мас. %) до 23,9 $\text{г}/\text{м}^2$ ($C = 1,0$ мас. %), а затем повышаются до 35,8 ($C = 2,0$ мас. %) и 50,5 $\text{г}/\text{м}^2$ ($C = 2,5$ мас. %); эти данные свидетельствуют о том, что образцы бумаги и элементарных слоев картона

сначала обладают высокой гидрофобностью и относятся к категории сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$), а затем гидрофобность ухудшается и они становятся среднеклееными ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г}/\text{м}^2$);

б) при $R = 4\%$ от а. с. в., когда происходит постепенное повышение C от 1,0 до 2,5 мас. %, значения ВПИТ практически не изменяются и находятся в узком диапазоне (18,8–21,4 $\text{г}/\text{м}^2$); это можно объяснить повышенным содержанием КЭ в проклеенной волокнистой суспензии; образцы бумаги и элементарных слоев картона обладают высокой гидрофобностью и относятся к категории сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$);

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой ($23,9 \leq \text{ВПИТ} \leq 29,5 \text{ г}/\text{м}^2$) в том случае, когда, во-первых, концентрация стабилизирующего вещества в КЭ находится в диапазоне $1,0 \leq C \leq 1,5$ мас. % и, во-вторых, содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии является невысоким и составляет 2% от а. с. в.;

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на 2,5–8,5 $\text{г}/\text{м}^2$ (на 10,5–18,3%); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции;

– необходимая концентрация латексной дисперсии, частицы которой оказывают стабилизирующее действие на канифольную эмульсию, составляет $C_h = 1,5$ мас. %;

– предпочтительное содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии составляет $C_n = 2,0\%$ от а. с. в.;

– образцы бумаги и картона обладают высокой гидрофобностью (ВПИТ $\leq 30 \text{ г}/\text{м}^2$) при $C_h = 1,5$ мас. % и $C_n = 2,0\%$ от а. с. в., поэтому они являются сильноклееными и относятся к категории высококачественных, что имеет важное практическое значение;

3) при использовании казеината аммония ($16,0 \leq C \leq 19,0$ мас. %):

– увеличение концентрации казеината аммония от 16,0 до 19,0 мас. % приводит к незначительному повышению ВПИТ (от 21,8 до 26,0 $\text{г}/\text{м}^2$ при $R = 2\%$ от а. с. в. и от 17,0 до 22,0 $\text{г}/\text{м}^2$ при $R = 4\%$ от а. с. в.), достигающему в среднем 5,0–5,2 $\text{г}/\text{м}^2$, что свидетельствует о снижении гидрофобности образцов бумаги и элементарных слоев картона на 16,1–22,7%; эта тенденция характерна при содержании КЭ в проклеенной волокнистой суспензии в исследуемом диапазоне $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в.; однако во всех случаях гидрофобизирующие свойства КЭ являются высокими, поскольку

достигаются низкие значения $17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,0 \text{ г/м}^2$ и полученные с ее использованием образцы бумаги и картона являются высококачественными и относятся к категории сильноклеенных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$);

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой ($17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 21,8 \text{ г/м}^2$) в том случае, когда, во-первых, концентрация стабилизирующего вещества в КЭ составляет $C = 16,0 \text{ мас. \%}$ и, во-вторых, содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии является невысоким и равно 2% от а. с. в.; присутствие казеината аммония в структуре частиц дисперсной фазы КЭ улучшает их гидрофобизирующие свойства на $5,0\text{--}5,8 \text{ г/м}^2$, о чем свидетельствует снижение ВПИТ от $22,8\text{--}26,8$ до $17,0\text{--}21,8 \text{ г/м}^2$ (на 18,7–25,4%);

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на $5,0\text{--}5,2 \text{ г/м}^2$ (на 22,0–22,3%); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции.

Сопоставительный анализ результатов исследования (таблица и рисунок) свидетельствует о положительном влиянии стабилизирующего вещества с концентрацией C_h , мас. %, на два важных свойства КЭ:

1) увеличивается агрегативная устойчивость КЭ от средней (7 сут) до высокой (30 сут), т. е. в 3,5–4,3 раза;

2) повышаются гидрофобизирующие свойства КЭ дополнительно на 4,0–25,4%, в том числе:

– на 4,0–5,5% при использовании ПАВ при $C_h = 1,0 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($22,2 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,2 \text{ г/м}^2$);

– на 10,5–18,3% при применении латексной дисперсии при $C_h = 1,5 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($23,9 \leq \text{ВПИТ} \leq 29,5 \text{ г/м}^2$);

– на 18,7–25,4% при использовании казеината аммония при $C_h = 16,0 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 21,8 \text{ г/м}^2$).

Достигаемые положительные эффекты можно объяснить присутствием стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперсной фазы разработанных канифольных эмульсий.

Заключение. Гидрофобизирующее действие на бумагу и картон синтезированных новых канифольных эмульсий повышается в тех случаях, когда, во-первых, заменяют нейтральные продукты на высокосмоляные и, во-вторых, при-

меняют стабилизирующие вещества. Эффективность последних соответствует следующей упорядоченной последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Установлено, что эффективность гидрофобизирующего действия образцов известной (ТМ) и новых агрегативно устойчивых канифольных эмульсий на полученные целлюлозосодержащие образцы бумаги и элементарные слои картона зависит, по нашему мнению, от двух основных технологических параметров:

- 1) от структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в КЭ;
- 2) содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от а. с. в.).

При этом структура частиц дисперсной фазы КЭ существенно зависит не только от степени нейтрализации свободных смоляных кислот, но и от вида и концентрации (C , мас. %) стабилизирующего вещества.

Таким образом, разработанное новое модифицирующее вещество (моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $C_{10}\text{--}C_{18}$ ($C_{12}\text{--}C_{14}$)) и способ введения его в структуру смоляных кислот с последующей нейтрализацией карбоксильных групп и стабилизацией частиц дисперсной фазы канифольной эмульсии в совокупности обеспечивают следующие положительные эффекты:

– улучшение гидрофобизирующих свойств разработанных канифольных эмульсий по сравнению с известным аналогом ТМ, где смоляные кислоты являются одноосновными и содержат модифицирующее вещество в виде моноэтилцеллозольмалеината; присутствие стабилизирующего вещества в структуре частиц дисперсной фазы КЭ способствует дополнительному повышению гидрофобизирующих свойств на 4,0–25,4%;

– повышенная (в 1,53–1,79 раза) эффективность гидрофобизирующего действия на бумагу и картон разработанных КЭ по сравнению с известным аналогом ТМ (ЖМ);

– неограниченная смешиваемость разработанных КЭ с водой;

– высокая стабильность физико-химических свойств КЭ и сохранение ее первоначальной дисперсности в течение 30 сут, в то время как срок хранения известного аналога ТМ не превышает 2 сут;

– отсутствие нежелательной преждевременной коагуляции частиц дисперсной фазы КЭ благодаря высокой агрегативной устойчивости новых дисперсных систем;

– получение высококачественных (сильноклеенных) видов бумаги и картона с высокой степенью гидрофобности ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$);

– повышение гидрофобности бумаги и картона, что позволяет перевести клееные виды продукции из категорий среднеклееных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г/м}^2$) и слабоклееных ($50 \leq$

$\leq \text{ВПИТ} \leq 70 \text{ г/м}^2$) в категорию сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$), что имеет важное практическое значение с технологической и экономической точек зрения.

Список литературы

1. Флайшер В. Л., Черная Н. В. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение. Минск: БГТУ, 2019. 305 с.
2. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
3. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
4. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
5. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.
6. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
7. 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.
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: 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2006. Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. 499 с.
10. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
11. Крылатов Ю. А., Ковернинский И. Н. Проклейка бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1987. 288 с.
12. Пузырев С. А., Седов А. В., Соколова В. И. Новые виды экстракционной канифоли для проклейки бумаги // Бумажная промышленность. 1973. № 11. С. 8–10.
13. Сравнительные характеристики канифольного клея омыленного и дисперсионного типов / Г. И. Лещинской [и др.] // Бумажная промышленность. 1990. № 10. С. 15–16.
14. 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.
15. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
16. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // Proceedings of BSTU. 2014. No. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 125–127.

References

1. Fleisher V. L., Chernaya N. V. *Modifitsirovannaya kanifol': polucheniye, svoystva i primeneniye* [Modified rosin: obtaining, properties and application]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 305 p. (In Russian).
2. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
3. 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).
4. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleennykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).
5. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer 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, SPbGTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
6. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).
7. 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.

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 tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
9. Osipov P. S. *Tekhnologiya tselyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 2: Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2: Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 2: Manufacture of paper and cardboard. Part 2: The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. St. Petersburg, Politekhnika Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
10. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).
11. Krylatov Yu. A., Koverninskiy I. N. *Prokleyka bumagi* [Paper gluing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 288 p. (In Russian).
12. Puzyrev S. A., Sedov A. V., Sokolova V. I. New types of extraction rosin for paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1973, no. 11, pp. 8–10 (In Russian).
13. Leshchinskayte G. I., Krylatov Yu. A., Marfina A. V., Murav'yev A. P. Comparative characteristics of saponified and dispersion types of rosin glue. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1990, no. 10, pp. 15–16 (In Russian).
14. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanij* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
15. Shabiev Z. 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).
16. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, 2014. no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127.

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

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

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 Natalia 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

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

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 15.11.2022