

УДК 676.064.2

Н. В. Черная, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, С. А. Дашкевич, О. А. Мисюров
Белорусский государственный технологический университет

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОКЛЕЙКИ
ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В НЕЙТРАЛЬНОЙ
И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ (ОБЗОР)**

Проведен сравнительный анализ имеющихся публикаций по теории и технологии использования синтетических эмульсий АКД, препарата ASA и канифольных дисперсий Ультрасайз КА и ТМВС-2Н для проклейки целлюлозных и макулатурных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах. Показано, что эффективность применения эмульсий АКД и препарата ASA повышается при замене макулатурных суспензий на целлюлозные, поскольку возрастает равномерность «точечного» распределения на волокнах гидрофобных эфиров, образующихся в результате химического взаимодействия их гидроксильных групп с частицами этих эмульсий. Установлено, что синтетические эмульсии в макулатурных суспензиях целесообразно использовать совместно со стиrol-акриловой дисперсией Acronal 290 D или с разработанным нами новым соединением, представляющим продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином, модифицированный смоляными кислотами канифоли. На примере высокосмоляной дисперсии ТМВС-2Н доказано, что эффективность процесса проклейки повышается за счет смещения его из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Протекающие коллоидно-химические взаимодействия отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы ТМВС-2Н с гидроксосоединениями алюминия, введенными в дисперсную систему с раствором электролита, способствуют образованию проклеивающих комплексов в виде коагулятов; дальнейшее добавление электролита приводит к пептизации коагулятов с образованием мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц, прочно фиксирующихся на волокнах. Последующее их спекание и плавление формирует тонкую гидрофобную пленку на поверхности волокон. Установлено, что повышению эффективности процесса канифольной проклейки способствуют увеличение электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов и уменьшение их размеров.

Ключевые слова: механизм проклейки, волокнистая суспензия, целлюлоза, макулатура, бумага, картон.

Для цитирования: Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 36–54. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-5.

N. V. Chernaya, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, S. A. Dashkevich, O. A. Misyurov
Belarusian State Technological University

**IMPROVING THE EFFICIENCY OF SIZING OF FIBER SUSPENSIONS
IN NEUTRAL AND WEAK ALKALINE MEDIA (REVIEW)**

A comparative analysis of the available publications on the theory and technology of using synthetic emulsions AKD, ASA preparation and rosin dispersions Ultrasize KA and TMVS-2H for sizing cellulose and waste paper suspensions in neutral and weak alkaline media. It was shown that the efficiency of using of AKD emulsions and ASA preparation increases when replacing waste paper suspensions with cellulose ones, since the uniformity of the “point” distribution on the fibers of hydrophobic esters, which are formed as a result of the chemical interaction of their hydroxyl groups with particles of these emulsions, increases. It has been established that it is advisable to use synthetic emulsions in waste paper suspensions together with the styrene-acrylate dispersion of Acronal 290 D or a new compound developed by us, which is a product of the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine, modified with resin acids of rosin. Using the example of high-resin dispersion TMVS-2H, it was proved that the efficiency of the sizing process is increased by shifting it from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroagulation of peptized particles. The ongoing colloidal-chemical interactions of negatively charged particles of the dispersed phase TMVS-2H with aluminum hydroxide compounds introduced into the dispersed system with an electrolyte solution contribute to the formation of sizing complexes in the form of coagulates; further addition of the electrolyte leads to the peptization of coagulates with the formation of finely dispersed positively charged peptized particles that are firmly

fixed on the fibers. Their subsequent sintering and melting forms a thin hydrophobic film on the surface of the fibers. It has been established that an increase in the electrokinetic potential of the sizing complexes and a decrease in their size contribute to an increase in the efficiency of the rosin sizing process.

Keywords: sizing mechanism, fibrous suspension, pulp, waste paper, paper, cardboard.

For citation: Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 36–54. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-5 (In Russian).

Введение. Современная тенденция развития предприятий целлюлозно-бумажной отрасли характеризуется наращиванием объемов производства бумаги и картона [1]. Для их получения используют различные виды первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов [2].

Клееные виды бумаги и картона пользуются повышенным потребительским спросом во всем мире. На их качество влияет комплекс факторов, среди которых необходимо выделить такие, как вид, расход и технология применения проклеивающих [3–12] и упрочняющих [13, 14] веществ, композиционный состав бумажной массы по волокну [15, 16] и характер взаимодействий (химических [17], электростатических [18, 19] и коллоидно-химических [20]), протекающих между частицами химических веществ и волокнами [19, 21]. При этом вполне обоснованно предпочтение отдается проклейке волокнистых суспензий не в кислой среде, а в нейтральной и слабощелочной [1, 4].

Для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности используют два основных класса соединений [1, 22]: различные виды модифицированной канифоли (МК) и синтетические проклеивающие вещества (преимущественно на основе димеров алкилкетенов (AKD) и ангидрида алкенилянтарной кислоты (ASA)). Способы модифицирования смоляных кислот канифоли оказывают существенное влияние на физико-химические свойства МК [23–31] и, следовательно, область их применения.

Положительные эффекты, достигаемые при использовании МК для гидрофобизации бумаги и картона, объясняют различными механизмами [1, 17, 20]. В каждом случае неоспоримым фактом является то, что процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими. Это связано с тем, что повышение степени гидрофобности бумаги и картона сопровождается, как правило, нежелательным снижением их прочности. Поэтому для компенсации потери их прочности в проклеенные бумажные массы вводят различные полимерные соединения [13–15]. Это усложняет технологический процесс получения клееных видов бумаги и картона и повышает их себестоимость.

На эффективность процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) большое влияние оказывает последовательность введения в них применяемых химических веществ, каждое из которых воздействует на характер протекающих взаимодействий [17–19].

Для целлюлозных суспензий достаточное количество химических веществ может оказаться минимальным, поскольку используют проклеивающее вещество и при определенных условиях добавляют упрочняющее вещество. При необходимости в композиции бумажных масс вводят различные вещества, позволяющие, с одной стороны, придать бумаге и картону требуемую влагонепроницаемость, белизну, зольность и другие необходимые свойства и, с другой стороны, уменьшить отрицательное воздействие на окружающую среду за счет повышения удержания волокон в структуре бумаги и картона [32].

Для макулатурных суспензий использование бинарной системы «проклеивающее вещество – упрочняющее вещество» является обязательным условием, выполнение которого гарантирует получение бумажной и картонной продукции, гидрофобность и прочность которой не уступают уровню аналогичных показателей, достигнутых при переработке первичных волокнистых полуфабрикатов – целлюлозы. Однако вид и расход компонентов бинарной системы и последовательность введения их в макулатурные суспензии могут существенно отличаться от технологии их применения в целлюлозных суспензиях.

Научные публикации и практический опыт работы предприятий целлюлозно-бумажной промышленности свидетельствуют о том, что на протяжении последних десяти лет основное предпочтение отдается синтетическим проклеивающим эмульсиям AKD и препарату ASA, и в меньшей степени – дисперсиям МК.

Одной из основных причин постоянного наращивания объемов использования синтетических проклеивающих веществ (в особенности различных видов эмульсий AKD) является упрощенный способ их введения в волокнистые суспензии благодаря использованию стандартных дозирующих насосов.

Основным сдерживающим фактором применения известных пастообразных видов модифицированной канифоли является, по нашему мнению, необходимость дополнительного их разбавления водой для получения дисперсий МК с рабочей концентрацией 2–12%.

На необходимость создания синтетических эмульсий и дисперсий МК, используемых в товарном виде, обратили внимание многие ученые [4, 20, 32–35, 37]. В настоящее время одним из крупнейших производителей таких продуктов в Европе и странах СНГ является ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» [15]. Это российское предприятие выпускает препарат Ультрасайз КА в виде товарных продуктов Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А. В Республике Беларусь создана дисперсия МК с торговым названием ТМВС-2Н [8]; по своей эффективности она превосходит импортный аналог Sacocell-309 и не уступает препарату Ультрасайз КА.

Однако потребительский спрос на различные виды синтетических эмульсий АКД и препарата ASA продолжает доминировать над другими видами проклеивающих веществ. Поэтому в настоящее время во многих странах продолжают активно развиваться технологии, направленные на расширение ассортимента эмульсий АКД и препаратов типа ASA за счет использования различных сырьевых компонентов и изменения условий синтеза и стабилизации частиц дисперсной фазы.

Масштабное производство реакционно-активных синтетических эмульсий АКД и препарата ASA организовано в Финляндии (компания Kemira Oyj), России (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз») и других европейских странах. Широкое применение нашли российские (марки Ультрасайз 200 и Флоусайз 200) [4] и финские (Fennosize KD 225 YP, АКД-KV-150HP и Dumar VP 738) эмульсии АКД [36], полученные на основе димеров алкилкетенов. Среди разновидностей препаратов ASA улучшенными гидрофобизирующими свойствами обладает продукт марки Ультрасайз R-ASA [4]. Механизм придания бумаге и картону гидрофобизирующего эффекта эмульсиями АКД и препаратом ASA заключается в химической реакции присутствующих в них активных функциональных групп с гидроксильными группами целлюлозных волокон. Отличие применения эмульсий АКД и препарата ASA заключается в скоростях протекающих реакций и «созревания» проклейки. Использование эмульсий АКД требует длительного времени «созревания» и достигает 20–40%, а применение эмульсии препарата ASA – 80–100%.

Таким образом, отсутствие систематизированной информации о перспективных способах

повышения эффективности проклейки волокнистых (целлюлозных и макулатурных) суспензий в нейтральной и слабощелочной средах обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Основная часть. Целью работы являлось проведение анализа современных теоретических представлений и технологических решений по проклейке целлюлозных и макулатурных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах и сравнение способов повышения эффективности применения синтетических (АКД и ASA) и канифольных (МК) проклеивающих веществ в технологии клееных видов бумаги и картона.

Научные и технические проблемы при использовании синтетических эмульсий АКД и ASA. Известно [17], что эмульсии АКД и ASA предназначены для проклейки целлюлозных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах. Эффективность применения их в макулатурных суспензиях снижается из-за невозможности формирования на поверхности волокон равномерно распределенных гидрофобных бета-кетозэфиров, образующихся при температуре 130–135°C, когда происходит сушка бумаги и картона. На целлюлозных волокнах такие эфиры образуются благодаря химическому взаимодействию их гидроксильных групп с димерами алкилкетенов, которые присутствуют в эмульсиях АКД и ASA. Количество образовавшихся гидрофобных бета-кетозэфиров у макулатурных волокон меньше, чем у целлюлозных; кроме того, они распределяются на волокне неравномерно («точечно»). Основной причиной является «блокирование» большинства гидроксильных групп макулатурных волокон частицами или макромолекулами ранее введенных химических веществ. Поэтому для достижения требуемой степени гидрофобности у макулатурных видов бумаги и картона приходится повышать расход эмульсий АКД (ASA), что, с одной стороны, снижает прочность готовой продукции и, с другой стороны, приводит к ее удорожанию.

В то же время неоднородный и постоянно изменяющийся состав различных марок макулатуры по волокну не позволяет установить закономерности влияния расходов применяемых синтетических эмульсий АКД и препарата ASA на удержание их в структуре бумаги и картона. Поэтому до сих пор не решена научная проблема – повышение эффективности химического взаимодействия частиц дисперсной фазы АКД и ASA с макулатурными волокнами.

Нерешенными техническими проблемами являются:

– для эмульсий АКД – повышение устойчивости при хранении (даже при температуре 24°C)

и предотвращение разрушения при сильном охлаждении, а также повышенная чувствительность к ионам алюминия, незначительный избыток которых приводит к ухудшению гидрофобности бумаги и картона;

– повышение удержания частиц дисперсной фазы эмульсий АКД и препарата ASA в структуре бумаги и картона за счет оптимизации их расходов даже в целлюлозных суспензиях в зависимости от степени их помола.

К перспективным способам решения проблем, возникающих при проклейке волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) с использованием синтетических эмульсий АКД и препарата ASA, относится способ, основанный, во-первых, на повышении равномерности распределения на волокнах образовавшихся гидрофобных эфиров и, во-вторых, на максимальном сохранении первоначальной прочности клееных видов бумаги и картона или на компенсации ее потери за счет дополнительного введения минимального (оптимального) количества полимерных соединений, оказывающих на их структуру упрочняющее действие.

Научные и технические проблемы при использовании канифольных дисперсий. Заслуживает одобрения направление по дальнейшему совершенствованию технологии получения высокосмоляных дисперсий модифицированной канифоли (ВДМК). Эффективность их применения зависит от структуры, дисперсности и электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов, образующихся при электролитной коагуляции. Такие комплексы являются крупнодисперсными и разновеликими [20] и не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это объясняет протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции. Гидрофобная пленка на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных) образуется после плавления и спекания таких комплексов при температуре 115–120°C, когда происходит сушка бумаги и картона. Однако неравномерность этой пленки снижает гидрофобность бумаги и картона, а ее повышенная

толщина уменьшает межволоконные связи, что объясняет ухудшение прочности полученной продукции.

Нерешенными научными проблемами при использовании ВДМК являются необходимость увеличения дисперсности проклеивающих комплексов, а также повышения равномерности распределения их на поверхности волокон и снижения толщины образующейся гидрофобной пленки. Одним из перспективных способов решения этой проблемы считается, по нашему мнению [20, 38, 39], смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. В этом случае образовавшиеся новые проклеивающие комплексы представляют собой мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы, способные равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности не только отрицательно заряженных целлюлозных волокон, но и макулатурных, являющихся, как правило, электронейтральными или частично имеющих отрицательно заряженные участки.

Нерешенной технической проблемой при проклейке волокнистых суспензий с использованием дисперсий МК является обеспечение гетероадагуляции пептизированных частиц. Ниже приведена информация по получению, свойствам и особенностям применения синтетических (реактивных) эмульсий и канифольных дисперсий.

Димеры алкилкетенов (АКД) получают из хлорангирида высшей жирной кислоты (чаще всего стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) отщеплением соляной кислоты с помощью триэтиламина. Мономерный кетен в свободном виде не существует и мгновенно превращается в ненасыщенный лактон по схеме 1.

Образовавшийся димер алкилкетена легко реагирует с любым гидроксилом органических соединений [40]. С гидроксильными группами целлюлозы данная реакция протекает по схеме 2 [41].

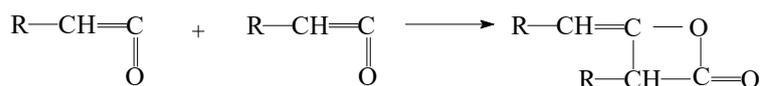


Схема 1. Превращение кетена в лактон

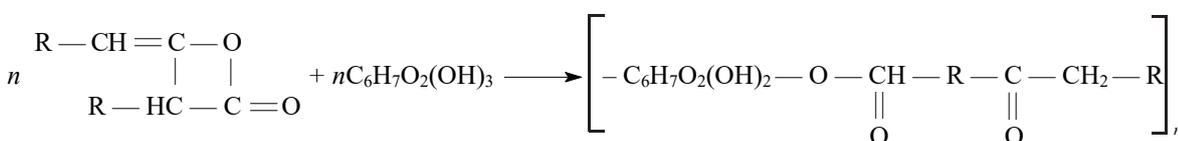


Схема 2. Взаимодействие лактона с целлюлозой

Бумага и картон приобретают водоотталкивающие свойства за счет гидрофобных радикалов R, направленных от волокон.

Эмульсии АКД (торговые марки Ультрасайз 150 и Ультрасайз 200 [4]) содержат 15–20% сухих веществ. При синтезе АКД образуется так называемое четырехзвенное лактоновое кольцо, которое обладает повышенной реакционной способностью. При взаимодействии с целлюлозным волокном лактоновое кольцо раскрывается и одним кольцом соединяется с гидроксильной группой целлюлозного волокна с помощью химической эфирной связи. На другом конце лактонового кольца остаются гидрофобные группы жирных кислот.

В реакцию вступают лишь внешние гидроксильные группы целлюлозных микрофибрилл. Поэтому на их поверхности появляются гидрофобные радикалы R, придающие бумажному листу водоотталкивающие свойства. Реакция между димером алкилкетеном и гидроксильными группами волокон значительно ускоряется с повышением температуры. Максимальная степень проклейки устанавливается после хранения бумаги в течение 1–3 сут. Теоретический расход димера алкилкетена для образования на поверхности волокон мономолекулярного слоя эфира составляет 0,02% от абсолютно сухого волокна. На практике расход АКД находится в пределах 0,1–0,5% от абсолютно сухого волокна [41].

Эмульсии АКД особенно пригодны для проклейки специальных видов бумаги, для которых регламентируются кислото- и щелочестойкость, долговечность и термическая стабильность. Процесс проклейки проводят в кислой, нейтральной или слабощелочной средах. Для интенсификации процесса фиксации димеров алкилкетенов на волокнах исследователи П. Г. Баринев и Н. А. Затекин [42] рекомендуют применять поливиниламин, катионный крахмал или четвертичные соли аммония.

Частицы воска, присутствующие в эмульсиях АКД и стабилизированные крахмалом, в отличие от частиц дисперсной фазы канифольных и парафиновых дисперсий, образуют химическую связь с реакционноспособными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных волокон. Это важный момент для понимания механизма проклейки. Если положительно заряженная частица клея (например, канифольного или парафинового) закреплена на поверхности отрицательно заряженного волокна за счет действия электростатических сил, то частицы воска АКД закреплены химической связью. При смачивании проклеенной бумаги (картона) возникающее расклинивающее действие воды стремится отделить частицу МК от волокна, в то время как частицы воска АКД связаны с волокном прочной химической связью.

Благодаря механизму химического взаимодействия и высоким водоотталкивающим свойствам гидрофобных групп жирных кислот эмульсия АКД является одним из самых эффективных проклеивающих веществ для массовой проклейки бумаги и картона. Минимальный достигнутый расход товарной эмульсии Ультрасайз 200 для проклейки целлюлозных масс составляет около 2 кг/т или всего 300 г воска АКД на 1 т бумаги (картона). Такой расход считается очень низким.

Эмульсию Ультрасайз 200 можно отнести к наиболее эффективным проклеивающим веществам для целлюлозных суспензий [1, 4]. В сравнимых условиях эффективность эмульсии АКД фактически в несколько раз выше, чем у других проклеивающих веществ.

Эмульсии АКД работают преимущественно в нейтральной (рН 6,8–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–8,0) средах. При этом важно обеспечить фиксацию на поверхности волокон частиц воска, присутствующих в эмульсиях АКД. Однако этому препятствуют растворенные и диспергированные вещества (особенно анионного характера) [1]. Большинство этих веществ принято объединять под общим термином – анионные загрязнения, представляющие собой смесь растворенных веществ и диспергированной мелочи. Они окружают волокна и первыми взаимодействуют с катионными частицами АКД. Это происходит в основном по двум причинам. Первой причиной является высокая удельная поверхность диспергированных частиц примесей. Вторая причина обусловлена наличием у частиц примесей достаточно сильного анионного заряда. Анионные загрязнения, не имея структурного размера, сначала «поглощают» частицы АКД, а затем окружают волокна, препятствуя химическому взаимодействию их гидроксильных групп с молекулами воска АКД. Эти трудности наиболее ярко проявляются при замене целлюлозных волокон на макулатурные. Для устранения негативного влияния анионных загрязнений применяют катионный полимерный фиксатор Ультрафикс Р-127 [4].

При использовании эмульсий АКД существует особенность. Она заключается в необходимости созревания бумаги и картона. Основная сложность состоит в том, что конечная сложность состоит в том, что конечная проклейка полученной продукции проявляется не на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а после ее «отлежки» при хранении в течение 1–3 сут в отдельных помещениях или на складе. Это связано с тем, что скорость взаимодействия АКД с гидроксильными группами целлюлозы не очень высокая. Поэтому эффект созревания бумаги и картона достигается за счет увеличения продолжительности их хранения.

Эффективность применения эмульсий АКД зависит от следующих основных факторов [17]: композиционный состав бумажной массы по волокну, место введения АКД в основной технологический поток, рН волокнистой суспензии до и после введения АКД, вид и расход других химических веществ, щелочность проклеенной бумажной массы, присутствие сульфата алюминия (глинозема, квасцов и др.) и температурный режим сушки бумаги (картона).

По убыванию эффективности проклейки волокнистых суспензий с использованием АКД волокнистые полуфабрикаты располагаются в следующем порядке: целлюлоза из лиственных пород древесины > целлюлоза хвойная > термомеханическая масса > древесная масса > целлюлоза с повышенным содержанием альфа-целлюлозы > макулатура. По виду целлюлозы обращает на себя внимание следующая убывающая последовательность: сульфатная > нейтрально-сульфитная > сульфитная.

Внесение АКД в основной технологический поток может осуществляться в неразбавленные волокнистые суспензии массоподготовительного отдела. Допускается вводить АКД в разбавленную массу перед напорным ящиком бумагоделательной (картоноделательной) машины. В последнем случае АКД подают в разбавленном виде при концентрации 2–5%.

Увеличение рН от 6,5 до 9,0 сопровождается усилением щелочности и ускорением химических реакций между гидроксильными группами целлюлозы и частицами воска АКД. Однако при рН > 9,0 резко возрастает скорость гидролиза АКД, а также начинает гидролизываться целевой продукт проклейки – целлюлозно-димералкилкетеновый сложный эфир.

Вид и расход других функциональных веществ (упрочняющих и влагопрочных добавок, а также наполнителей, отбеливателей, красителей и т. д.) при определенных условиях могут усиливать такие положительные эффекты, как увеличение удержания волокон в мокрой части бумагоделательной (картоноделательной) машины, улучшение распределения в межволоконном пространстве, повышение равномерности ориентации по отношению к гидроксильным группам волокон и ускорение химического взаимодействия с ними.

Присутствие сульфата алюминия (глинозема, квасцов и др.) в небольших количествах (примерно 0,1% от массы абсолютно сухого волокна) оказывает общее положительное действие, что объясняется связыванием нежелательных анионов и удержанием мелкого волокна (мельштоффа).

Температурный режим сушки бумаги (картона) влияет на скорость и полноту химических

реакций, протекающих между димерами алкилкетенов, присутствующих в эмульсии АКД, и гидроксильными группами целлюлозных волокон. Эти реакции начинают протекать при температуре 110–120°C и ускоряются при температуре 130–135°C. Однако они полностью завершаются на протяжении 1–3 сут, когда бумаге (картону) дают возможность «отлежаться».

Следовательно, эффективность применения эмульсий АКД зависит от многих технологических факторов. Оптимальное их сочетание позволяет придать бумаге и картону требуемую гидрофобность при минимальных расходах АКД. Однако существующие технологические режимы проклейки волокнистых суспензий (преимущественно целлюлозных) не решают данную актуальную проблему, заключающуюся в предотвращении снижения прочности бумаги и картона и компенсации ее потери. Особенно актуальной эта проблема является при замене целлюлозных волокон на макулатурные.

Для решения обозначенной проблемы нами [43] проведены исследования по изучению возможности упрочнения макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных эмульсией АКД, с использованием ранее не применявшихся химических веществ. Получены положительные результаты при добавлении таких полимерных соединений, как стирол-акриловая дисперсия Acronal 290 D (Германия), и созданного в Республике Беларусь соединения [44], представляющего собой продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином (ППАКД), модифицированный смоляными кислотами канфоли. Для сравнения использовали катионированный крахмал Hi Cat (Франция) и полиамидоаминэпихлоргидриновую смолу Melapret PAE/A (Польша). Образцы бумаги (80 г/м²) и элементарные слои картона (80 г/м²) изготавливали из макулатуры марок МС-5Б, МС-6Б и МС-7Б и целлюлозы из лиственных пород древесины по ГОСТ 28172–89 и ГОСТ 14940–96 (модельные образцы). Расход эмульсии АКД был постоянным и составлял 0,14% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Расходы исследуемых полимерных соединений увеличивали от 0,03 до 0,55% от а. с. в. В зависимости от вида и расхода исследуемых полимерных соединений значения рН проклеенных бумажных масс находились в нейтральной (рН 6,5–7,2) или слабощелочной (рН 7,3–7,8) области. Установлено, что по эффективности действия на гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании) и прочность (разрушающее усилие) бумаги и картона исследуемые полимерные соединения располагаются в следующей убывающей последовательности: Acronal 290 D > (ППАКД ≈ Melapret PAE/A) > Hi Cat.

В публикации [43] показано, что дополнительное введение в проклеенные макулатурные и целлюлозные суспензии небольшого количества Acronal 290 D (расход 0,12–0,15% от а. с. в.) или ППАКД (расход 0,25–0,35% от а. с. в.) позволяет уменьшить впитываемость при одностороннем смачивании с 30–35 до 14–16 г/м² и повысить разрушающее усилие в сухом состоянии с 45–50 до 62–64 Н. Эти данные свидетельствуют о разработанном способе повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий (макулатурных и целлюлозных) в нейтральной и слабощелочной средах и практической возможности не только компенсации потери первоначальной прочности бумаги и картона, но и ее повышения на 22–28%.

Промышленные испытания, проведенные нами на одном из белорусских предприятий концерна «Беллесбумпром» (в частности, в условиях филиала «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК»), подтвердили результаты лабораторного исследования [43] и целесообразность применения разработанного способа повышения эффективности проклейки макулатурных суспензий. Дополнительное использование Acronal 290 D (расход 0,13% от а. с. в.) или ППАКД (расход 0,26% от а. с. в.) по разработанной технологии позволило выпустить бумагу-основу для гофрирования марок Б-1 и Б-0, отличающихся от марок Б-3 и Б-2 (существующая технология) улучшенными гидрофобностью и прочностью. Следовательно, разработанный способ повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона основан на дополнительном введении в волокнистые (особенно в макулатурных) суспензии стирол-акриловой дисперсии Acronal 290 D и созданного продукта ППАКД [44].

Ангидрид алкенилтантарной кислоты (ASA) получают путем синтеза изомеризованных олефинов преимущественно фракций C₁₆–C₁₈ и малеинового ангидрида [1]. Промышленный препарат Ультрасайз R-ASA [4] является концентрированным (содержит более 90% основного вещества). Он не растворяется в воде и относится к вододиспергируемым соединениям. Из него получают высококачественную эмульсию с размером частиц 1–3 мкм. Для этого используют соединение (катионированный крахмал или синтетический полимер), способное стабилизировать частицы дисперсной фазы и осадить их на волокне. Дополнительно в бумажную массу подают удерживающие добавки для улучшения фиксации и удержания в бумаге и картоне частиц эмульсии, приготовленной на основе ASA. Если приготовление эмульсии ASA, подача в бумажную массу и удерживание являются не оптимальными, то значительная ее часть начинает

гидролизироваться. Продукты гидролиза ASA образуют повышенной липкостью. Они собираются в агрегаты и образуют отложения на оборудовании и одежде бумаго- и картоноделательных машин. Для снижения этого явления в бумажную массу добавляют соединения алюминия или специальные катионные фиксаторы.

Применение эмульсии ASA, полученной из препарата Ультрасайз R-ASA, является целесообразным в том случае, когда волокнистая суспензия получена из первичных волокнистых полуфабрикатов – различных видов белой целлюлозы. Для макулатурных волокон этот препарат является менее эффективным, поскольку значительно сокращается количество свободных гидроксильных групп, способных участвовать в химических реакциях с молекулами этого реактивного проклеивающего вещества. В целлюлозных суспензиях эта химическая реакция протекает быстро и развитие проклейки завершается, как правило, уже на бумаго- или картоноделательной машине. Благодаря химической связи и высоким водоотталкивающим свойствам образовавшихся гидрофобных групп олефинов, препарат ASA является одним из самых эффективных проклеивающих веществ, уступая незначительно эмульсии АКД. Эмульсия ASA работает при pH 5,0–8,5.

Особенностью использования эмульсии ASA в технологии бумаги и картона является способность ее частиц взаимодействовать не только с целлюлозой, но и с водой. После гидролиза частиц эмульсии ASA теряет свою проклеивающую способность. Это взаимодействие идет тем интенсивнее, чем выше температура эмульгирующего (крахмального) вещества. Поэтому очень важно подать такую эмульсию в бумажную массу сразу после ее приготовления.

Основными преимуществами эмульсии ASA по сравнению с АКД являются быстрое взаимодействие ее частиц с гидроксильными группами волокон и практически полное созревание проклейки на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а также более экономичная транспортировка (концентрированный безводный продукт) и допустимое хранение при слабо отрицательных температурах.

Однако при практическом применении препарата ASA в производственных условиях проявляются следующие недостатки:

- 1) необходимость использования дорогостоящего оборудования для приготовления рабочей эмульсии;
- 2) возникающие отложения на оборудовании и одежде бумаго- или картоноделательных машин из-за протекающего быстрого гидролиза ASA после приготовления эмульсии и подачи в бумажную массу;

3) при недостаточно хорошем удержании эмульсии ASA в бумаге (картоне) часть частиц уносится с регистровой водой на сеточном столе бумаго- или картоноделательной машины.

Эти недостатки не проявляются при строгом соблюдении практических рекомендаций [1]. Опыт работы ведущих зарубежных предприятий свидетельствует о том, что эмульсия ASA имеет бесспорное преимущество перед эмульсией АКД лишь там, где по технологическим соображениям проклейку бумаги (картона) необходимо получать сразу на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Дисперсия на основе модифицированной канифоли (препарат Ультрасайз КА) содержит в качестве модифицирующего вещества синтетическое соединение. Промышленные продукты типа Ультрасайз КА (например, Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А) [33] содержат 25–30% сухих веществ и представляют собой дисперсии МК. Известно [1], что основными компонентами препаратов типа Ультрасайз КА являются модифицированная талловая канифоль, казеин и вода. Казеин выполняет функцию стабилизатора канифольных частиц. Канифоль находится преимущественно в неомыленном состоянии. Поэтому дисперсия МК относится к высокосмоляным. Ее вводят в волокнистые суспензии в товарном виде (расход по сухому веществу составляет 8–12 кг/т), после чего обеспечивают протекание процесса электролитной коагуляции. Образовавшиеся проклеивающие комплексы способны адсорбироваться на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). В качестве электролита применяют глинозем, квасцы, полиоксихлорид или сульфат алюминия. Электролит работает эффективно в целлюлозных суспензиях [45] в тех случаях, когда соблюдается соотношение Ультрасайз КА : электролит = 1 : 1, в то время как в макулатурных суспензиях его расход должен быть увеличен на 20–60%. Поэтому считается, что оптимальным волокнистым полуфабрикатом является целлюлоза.

Использование препарата типа Ультрасайз КА является целесообразным для решения задач проклейки целлюлозных суспензий в кислой среде (рН 4,5–6,5) и макулатурных суспензий в нейтральной среде (рН 6,5–7,3). Если бумажная масса имеет повышенную щелочность (рН превышает 7,0), то расход электролита должен снизить ее рН до 6,5 и более (до рН 4,5).

Эффективной проклейке препаратом Ультрасайз КА препятствуют следующие факторы:

- недостаточно очищенная производственная вода и колебания свойств речной воды;
- применение низкосортной макулатуры, содержащей значительное количество древесной

массы, наполнителя, силикатного клея и остатки меловального покрытия;

– высокая степень замкнутости использования оборотной воды.

Проблема биозагрязнения и биообращения потока в кислой среде не так актуальна, как в нейтральной. При проклейке бумаги и картона препаратом Ультрасайз КА в присутствии значительного количества электролита бумажная масса и вода достаточно эффективно очищаются от анионных загрязнений благодаря протекающему коагуляционному процессу. Однако присутствие в бумажной массе электролита требует дополнительного применения удерживающих средств, среди которых положительно зарекомендовали себя полиакриламид, катионный крахмал и полимерные смолы марок Ультразрез DS [1]. Основными достоинствами препарата Ультрасайз КА являются, во-первых, легко управляемая проклейка на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины и, во-вторых, способность проклеивать небеленые полуфабрикаты высокого и сверхвысокого выхода, а также макулатуру.

К числу основных недостатков этого вида высокосмоляной дисперсии МК можно отнести достаточно высокие его расходы и, следовательно, электролита, а также все трудности производства клееных видов бумаги и картона в кислой среде.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о способах повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и в особенности макулатурных) с использованием продукта Ультрасайз КА свидетельствует, по нашему мнению, о нерезализованных возможностях этого вида высокосмоляной дисперсии МК. Данное направление является перспективным и представляет, на наш взгляд, научный и практический интерес.

Дисперсия на основе модифицированной канифоли (промышленный продукт ТМВС-2Н по ТУ РБ 00280198-029-97) содержит (60 ± 5)% свободных смоляных кислот. Для модифицирования смоляных кислот талловой канифоли используют моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции C₁₂–C₁₈ [8]. Для частичной нейтрализации (40 ± 5)% карбоксильных групп, присутствующих в модифицированных смоляных кислотах, применяют едкий натр, а для стабилизации частиц дисперсной фазы – казеинат аммония. Этот вид проклеивающего вещества представляет собой высокосмоляную дисперсию МК (ВДМК), в которой присутствующие частицы дисперсной фазы, как установлено нами [11], имеют строение, представленное на схеме 3.

Частицы ВДМК (схема 3) характеризуются средним диаметром $d_0 = 185$ нм и отрицательным электрокинетическим потенциалом ($\xi = -30$ мВ); 5%-ная дисперсия имеет рН 8,3. Частицы ВДМК представляют собой мицеллы [11] и имеют ядро, адсорбционный и диффузный слой. Мицеллы характеризуются строением, представленным на схеме 4.

Добавление к ВДМК раствора электролита (рН 2,0–4,3) приводит к снижению рН дисперсной системы «ВДМК – электролит» от 8,6 до 3,0. Используемый раствор электролита должен содержать максимальное количество гексаакваалюминиевых катионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85–100%) [20], поскольку они способны оказывать пептизирующее действие на коагуляты.

Раствор электролита (сульфата алюминия) с рН 2,0 содержит 100% $Al(H_2O)_6^{3+}$, а с рН 4,3 – 85% $Al(H_2O)_6^{3+}$, 10% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и 5% $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$. Повышение рН раствора электролита от 4,3 до 9,1 сопровождается постепенным исчезновением указанных видов положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия и появлением других форм [46] – электронейтральных $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и отрицательно заряженных $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. Способность катионов алюминия подвергаться различной степени гидролиза в зависимости от рН раствора электролита позволяет получать растворы, которые отличаются качественным и количественным распределением в них различных форм гидроксосоединений алюминия [6, 46–55]: $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. Впервые положительно заряженные формы обнаружили в 1953 г. исследователи Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде [52]. Результаты этих исследований были дополнены в 1955 г. учеными R. M. Cobb и D. V. Low [54]. Заслуживает одобрения комплекс исследований, проведенных группой ученых под руководством К. А. Буркова в 1968 г. [47], А. А. Гринберга в 1971 г. [48], S. T. Sortwell в 1972 г. [55] и R. W. Bennett в 1973 г. [56]; они подтвердили влияние рН раствора электролита на качественное и количественное содержание в нем указанных выше пяти форм гидроксосоединений алюминия. Дальнейшие исследования, проведенные под руководством В. Е. Гурьянова [49], О. П. Кри-

ворученко [51], В. А. Назаренко [53], А. К. Баева [46] и опубликованные в 1975–1995 гг., позволили установить отличительные особенности процессов полядерного комплексообразования, протекающих в дисперсных системах при увеличении рН от 1,7 до 9,3.

Для дисперсных систем «ВДМК – электролит» важное значение имеет характер коллоидно-химических взаимодействий, которые протекают между частицами дисперсной фазы ВДМК и присутствующими формами гидроксосоединений алюминия ($Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$). Структура образовавшихся проклеивающих комплексов влияет не только на их ξ -потенциал, но и на их дисперсность, для оценки которой нами использован средний диаметр (d_{cp}).

Для повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий, содержащих отрицательно заряженные целлюлозные волокна или электронейтральные макулатурные волокна, необходимо обеспечить, по нашему мнению, получение проклеивающих комплексов, для которых, во-первых, $\xi > +15$ мВ и, во-вторых, d_{cp} максимально приближается к размеру исходных частиц дисперсной фазы ВДМК (d_0). Выполнение двух важных условий ($\xi > +15$ мВ и $d_{cp} \approx d_0$) должно способствовать равномерному распределению монослоем и повышению прочности фиксации таких проклеивающих комплексов на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Данные условия проклейки волокнистых суспензий обеспечивают смещение традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология) в более эффективный режим гетероадагуляции (разработанная технология).

На рисунке представлены зависимости $\xi = f(pH)$ и $d_{cp} = f(pH)$, впервые полученные нами по известным методикам [45, 57] для дисперсной системы «ВДМК – электролит». В данном случае применяли 0,5%-ный раствор электролита, полученный на основе сульфата алюминия (ГОСТ 12966–85) и имеющий рН 4,3. Содержание электролита в дисперсной системе увеличивали от 0,01 до 3,50 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ВДМК, что приводило к снижению рН дисперсной системы от 8,3 до 3,0.

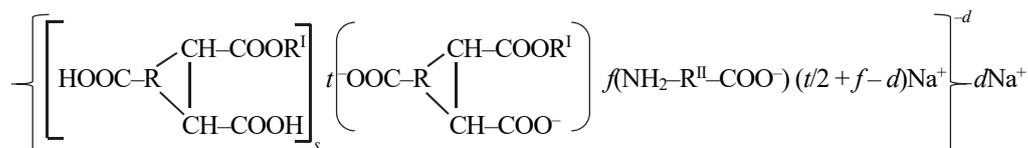


Схема 3. Строение частиц дисперсной фазы в ВДМК:

R – радикал смоляной кислоты $-C_{19}H_{29}$; R^I – радикал моноэфира малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции $C_{12}-C_{18}$;
 R^{II} – радикал казеината аммония $-C_5H_9$

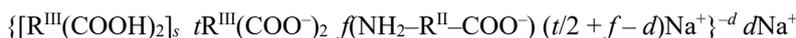
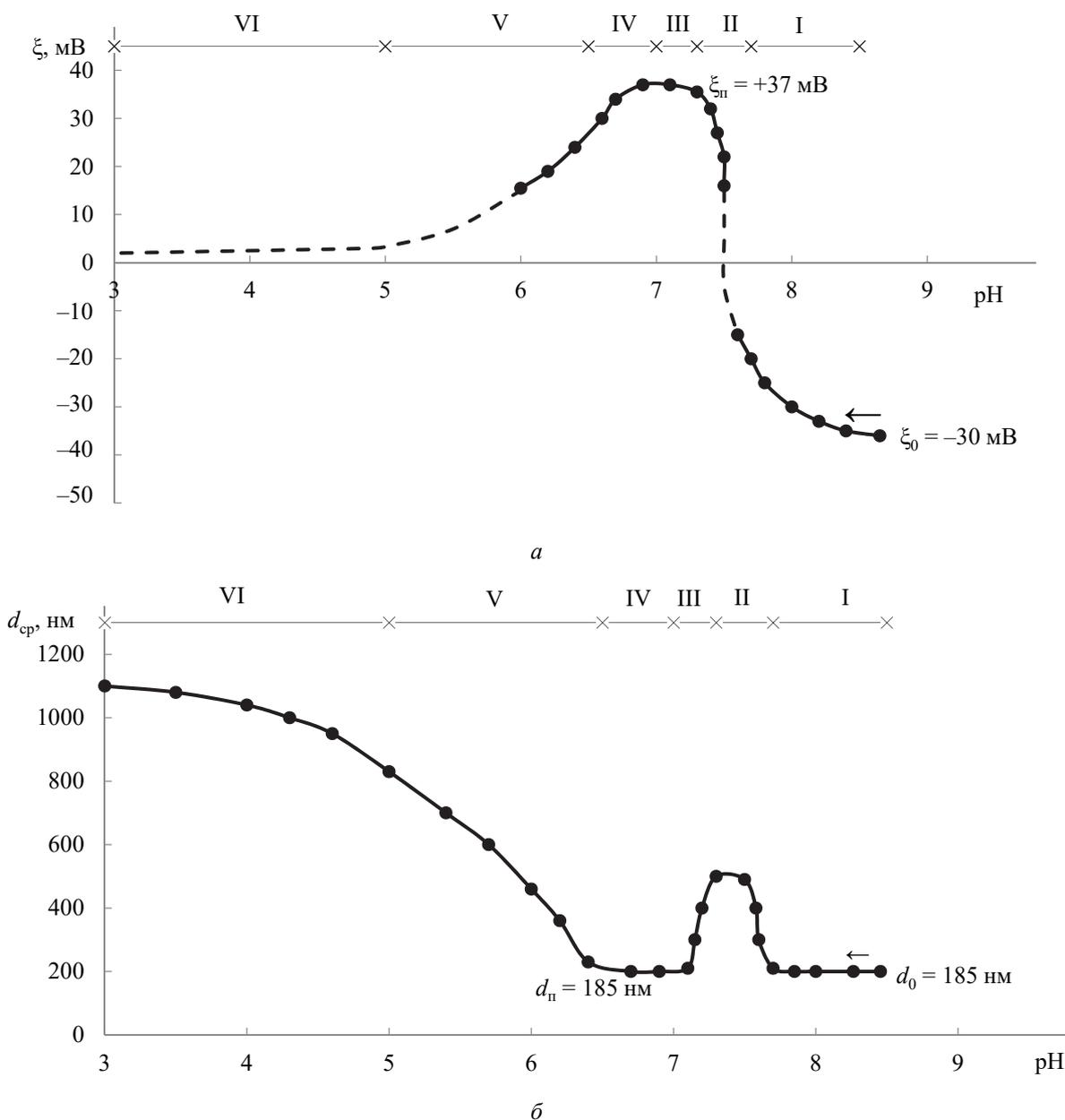


Схема 4. Структура мицелл:

R^{III} – радикал смоляной кислоты; $[R^{III}(\text{COOH})_2]_s, tR^{III}(\text{COO}^-)_2, f(\text{NH}_2\text{-}R^{II}\text{-COO}^-)$ – состав ядра; $(t/2 + f - d)\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционном слое; $d\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в диффузном слое

На рисунке выделено шесть областей, отличающихся видом образовавшихся проклеивающих комплексов. В отмеченных областях присутствуют коагуломы (область I), коагуляты (области II, V и VI) и новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (область IV). В области III происходит пептизация коагулятов, образовавшихся в первой обла-

сти электролитной коагуляции (в области II). Аналогичные зависимости установлены нами для проклеивающих комплексов при использовании электролита с pH 2,0. Это способствовало расширению области IV на 20% и повышению числовых значений ξ для мелкодисперсных проклеивающих комплексов ($d_{II} \approx d_0$) от +37 до +42 мВ. При этом области I, II, V и VI сохранялись и существовали в более узком диапазоне pH.



Зависимости $\xi = f(\text{pH})$ (а) и $d_{\text{ср}} = f(\text{pH})$ (б) для дисперсной системы «ВДМК – электролит» при снижении ее pH от 8,3 до 3,0 за счет увеличения содержания электролита от 0,01 до 3,50 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ВДМК

Обращают на себя внимание впервые обнаруженные нами области II–IV и установленная для проклеивающих комплексов область критических значений ξ -потенциала ($-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ), существование которой для ВДМК не противоречит классической теории С. С. Воюцкого [58]. В области II протекает коагуляционный процесс. Результатом происходящих коллоидно-химических взаимодействий является образование коагулятов, имеющих ξ -потенциал в пределах от -15 до $+15$ мВ. Однако в обнаруженной нами первой области коагуляции (выделенная на рисунке область II) образовавшиеся коагуляты имеют размер $d_{cp} = 200\text{--}550$ нм и способны к пептизации (дезагрегированию), в то время как коагуляты, которые образовались во второй области коагуляции (традиционная технология, отмеченная область VI), имеют размер $d_{cp} = 820\text{--}1150$ нм и не способны к пептизации.

Области I–VI характеризуют принципиальные отличия проклеивающих комплексов не только по величине ξ -потенциала, который изменяется от -30 до $+15\text{...}+37$ мВ, но и по дисперсности.

Представленные на рисунке зависимости показывают, что пептизированные частицы (область IV) имеют размер $d_{п} = 185$ нм; он максимально приближается к размерам частиц дисперсной фазы исходной ВДМК ($d_0 = 185$ нм). Поэтому выполняется важное условие $d_{п} \approx d_0$.

Полученные пептизированные частицы являются положительно заряженными; их ξ -потенциал значительно превышает $+15$ мВ и достигает $+37$ мВ.

Установлено [20, 38, 39], что содержание электролита в дисперсной системе влияет на характер протекающих процессов и, следовательно, на вид образовавшихся проклеивающих комплексов (таблица).

Впервые нами обращено внимание на существование трех областей:

область II – коагуляция (первая область);
область III – пептизация коагулятов;
область IV – область существования пептизированных частиц.

Область V относится к традиционному процессу электролитной коагуляции (вторая область), при котором образуются проклеивающие комплексы в виде крупнодисперсных коагулятов, не способных к пептизации.

В этом случае процесс проклейки волокнистой суспензии протекает в режиме гомокоагуляции. Проклеивающие комплексы представляются собой коагуляты, сформировавшиеся из трех видов электронейтральных коагулюмов (схема 5).

Область I характеризуется присутствием отрицательно заряженных коагулюмов трех видов, отличающихся строением, представленным на схеме 6.

Область II свидетельствует о протекании коагуляционного процесса (первая область) с образованием коагулятов, сформированных из электронейтральных коагулюмов трех видов (схема 7).

Область IV характеризуется существованием положительно заряженных пептизированных частиц. Строение их структурных единиц (схема 8) существенно отличается от структуры коагулюмов (схемы 5–7) в адсорбционном и диффузном слоях.

Строение структурных единиц исходных частиц дисперсной фазы (схемы 3, 4), коагулюмов (схемы 5–7), агрегирующихся в коагуляты, и пептизированных частиц (схема 8) доказано нами и подробно описано в работах [20, 38].

Следовательно, разработанный нами способ повышения ξ -потенциала и дисперсности проклеивающих комплексов основан на управлении коллоидно-химическими взаимодействиями между частицами дисперсной фазы ВДМК и положительно заряженными формами гидроксоосединений алюминия.

Вид проклеивающих комплексов в зависимости от характера протекающих коллоидно-химических взаимодействий при постепенном увеличении содержания электролита в дисперсной системе «ВДМК – электролит»

Процессы	Вид проклеивающих комплексов
Область I – формирование отрицательно заряженных коагулюмов	Коагулюмы
Область II – коагуляция (первая область)	Коагуляты, способные к дезагрегированию (пептизации)
Область III – пептизация коагулятов	Коагуляты и образующиеся из них пептизированные частицы
Область IV – область существования пептизированных частиц	Пептизированные частицы
Область V – коагуляция (вторая область)	Коагуляты, не способные к пептизации
Область VI – коагуляция, сопровождающаяся седиментацией агломератов	Крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки

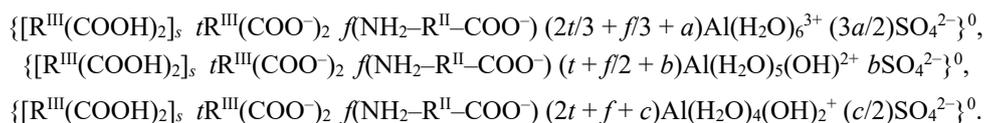


Схема 5. Структура структурных единиц электронейтральных коагулюмов (область V)

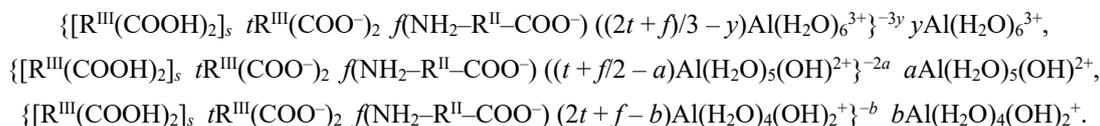


Схема 6. Структура структурных единиц отрицательно заряженных коагулюмов (область I)

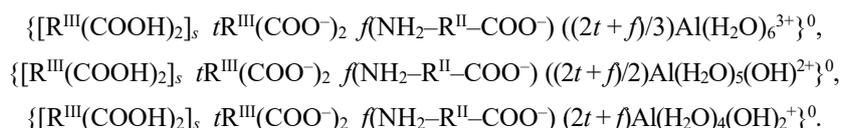


Схема 7. Структура структурных единиц электронейтральных коагулюмов (область II)

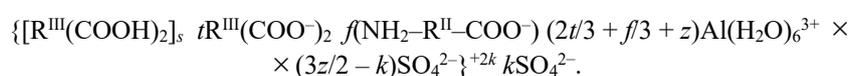


Схема 8. Структура структурных единиц положительно заряженных пептизированных частиц (область IV)

Исследования, проведенные под руководством Н. В. Черной [11, 20, 38, 39, 59–61], свидетельствуют о том, что эффективность процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) с использованием ВДМК повышается при замене коагулятов на пептизированные частицы, что позволяет сместить этот процесс из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Принципиально новый режим процесса проклейки обеспечивает формирование на поверхности волокон равномерной гидрофобной пленки, сформированной из монослоя мелкодисперсных проклеивающих комплексов (пептизированных частиц). Для получения такой гидрофобной пленки необходимо последовательно осуществить в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) следующие стадии и обеспечить протекание необходимых процессов и коллоидно-химических взаимодействий, включающих принципиально *новые*:

– на первой стадии после введения в волокнистую суспензию, содержащую частицы дисперсной фазы ВДМК, первой порции раствора электролита, имеющего pH 2,0–4,3, протекают коллоидно-химические взаимодействия между частицами дисперсной фазы ВДМК и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$; образовавшиеся коагулюмы агрегируются и формируют *коагуляты, способные к пептизации (деагрегированию)* [20];

– на второй стадии после последующего введения второй порции электролита протекает процесс пептизации коагулятов; образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пеп-

тизированных частиц; пептизирующее действие на коагуляты оказывают гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ [38, 39, 61];

– на третьей стадии пептизированные частицы равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия; этот процесс представляет собой *гетероадагуляцию пептизированных частиц* [11, 20];

– на четвертой стадии осуществляются процессы обезвоживания проклеенной бумажной массы и прессования влажного полотна по стандартной технологии [11, 15];

– на пятой стадии, когда происходит сушка бумаги (картона) и ее термообработка при 115–120°C, сначала завершается процесс удаления воды из их структуры, а затем протекают процессы спекания и плавления мелкодисперсных пептизированных частиц с образованием на поверхности волокон *равномерной тонкой гидрофобной пленки* [60].

Достоинствами применения процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц вместо режима гомокоагуляции являются два достигаемых положительных практических эффекта. Первый эффект является ресурсосберегающим [61], поскольку сокращаются расходы ВДМК на 20–40% и электролита в 1,5–2,0 раза. Второй эффект характеризуется как энергосберегающий [59, 60] благодаря снижению температуры сушки бумаги (картона) на 15–20°C.

Заключение. Для повышения эффективности применения синтетических эмульсий АКД и препарата ASA при проклейке волокнистых

успензий в нейтральной и слабощелочной средах необходимо заменить вторичный волокнистый полуфабрикат (макулатуру) на первичный (целлюлозу) и обеспечить в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины на нескольких сушильных цилиндрах необходимую температуру 130–135°C. Механизм гидрофобизации бумаги (картона) основан на протекании химических реакций гидроксильных групп волокон с димерами алкилкетенов АКД или ангидридами алкенилянтарной кислоты АСА. Равномерность распределения на волокнах образовавшихся гидрофобных эфиров оказывает существенное влияние на степень проклейки бумаги и картона. Для повышения этого эффекта целесообразно оптимизировать расход используемых синтетических эмульсий для того, чтобы обеспечить равномерность непрерывного «точечного» распределения гидрофобных эфиров на поверхности волокон.

Применение высокосмоляных дисперсий Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А, полученных на основе модифицированной канифоли из препаратов типа Ультрасайз КА, диктует необходимость использования электролита, роль которого могут выполнять глинозем, квасцы, полиоксихлорид или сульфат алюминия. Электролит работает эффективно в целлюлозных суспензиях в тех случаях, когда соблюдается соотношение Ультрасайз КА : электролит = 1 : 1, в то время как в макулатурных суспензиях его расход должен быть увеличен на 20–60%. Поэтому считается, что оптимальным волокнистым полуфабрикатом является целлюлоза. Эффективной проклейке препаратами типа Ультрасайз КА препятствуют, во-первых, недостаточно очищенная производственная вода и колебания свойств речной воды, во-вторых, применение низкосортной макулатуры, содержащей значительное количество древесной массы, наполнителя, силикатного клея и остатка меловального покрытия, и, в-третьих, высокая степень замкнутости использования оборотной воды. Присутствие в бумажной массе электролита требует дополнительного применения удерживающих средств, среди которых

положительно зарекомендовали себя полиакриламид, катионный крахмал и полимерные смолы марок Ультрарез DS.

Эффективность использования высокосмоляных дисперсий модифицированной канифоли повышается, по нашему мнению, за счет замены процесса проклейки в традиционном режиме гомокоагуляции на более эффективный режим гетерокоагуляции пептизированных частиц. Для этого необходимо сначала сформировать пептизирующиеся коагуляты, а затем обеспечить их пептизацию (дезагрегирование) и получить новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц.

На примере высокосмоляной дисперсии модифицированной канифоли ТМВС-2Н впервые установлено существование первой области электролитной коагуляции, а также необходимость обеспечения, во-первых, протекания процесса пептизации коагулятов и, во-вторых, области существования пептизированных частиц. Коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между частицами дисперсной фазы ТМВС-2Н и электролитом, позволяющие сначала получать в первой области коагуляции пептизирующиеся коагуляты, а после их пептизации в присутствии ионов-пептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$ – новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных (имеют средний диаметр 185 нм) положительно заряженных ($\xi_{п}$ превышает +15 мВ и достигает +32...+37 мВ) пептизированных частиц. Они равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности волокон благодаря протеканию процесса проклейки в режиме гетерокоагуляции пептизированных частиц. Последующее их спекание и плавление при температуре 115–120°C приводит к образованию на поверхности волокон тонкой гидрофобной пленки. Увеличение степени «покрытия» волокон и снижение толщины этой пленки способствуют повышению степени гидрофобности бумаги и картона, что свидетельствует об увеличении эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной среде.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]; сост. М. А. Остреров [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.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2004. Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. 316 с.
3. Киппхан Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. Технология и способы производства. М.: МГУП, 2003. 1280 с.
4. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. Иматра: Изд-во Сайменского ун-та прикладных наук, 2010. 91 с.
5. Крылатов Ю. А., Страх А. К. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 53 с.

6. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов / Э. Р. Муллина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 250. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16572> (дата обращения: 02.09.2022).
7. Остреров М. А., Курятников А. Б., Кудряшова Г. И. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1993. № 1. С. 26–27.
8. Способ получения клеевой канифольной композиции для гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде: пат. ВУ 4847 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. В. Павлович. Оpubл. 30.12.2002.
9. Проклеивающая композиция для бумаги: пат. RU 2564817 / С. М. Эрхардт, К. Дж. Ботторфф. Оpubл. 10.10.2015.
10. Получение и применение малеиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Клюев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4, № 1. С. 75–81.
11. Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В. Технология производства бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2013. 435 с.
12. 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.
13. Упрочняющее вещество, его применение и способ улучшения прочностных свойств бумаги: пат. RU 2690362 / М. Хиетаниemi, М. Лилландт, К. Ванхатало, А. Коскимяки. Оpubл. 31.05.2019.
14. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / Р. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
15. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
16. Davison R. W. The sizing of paper // *TAPPI*. 1975. Vol. 58, no. 3. P. 48–57.
17. Блинушова О. И., Дулькин Д. А., Ковернинский И. Н. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 131–138.
18. Александр В. А. Влияние электрокинетического потенциала волокнистой массы на процессы производства бумаги: обзор. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1975. 19 с.
19. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
20. 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.
21. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
22. Крылатов Ю. А., Ковернинский И. Н. Материалы для проклейки бумаги и картона. М.: Лесная пром-сть, 1982. 84 с.
23. Abdulla M. M. Anti-inflammatory activity of heterocyclic systems using abietic acid as starting material // *Chemical Monthly*. 2008. Vol. 139. P. 697–705.
24. Functionalized nitrogen- and phosphorus-containing salts of cycloalkanecarboxylic and carbo-ranecarboxylic acids / E. A. Dikumar [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. 2005. Vol. 75, no. 1. P. 58–68.
25. Jiang Zh., Liu X., Han J. Isolation and characterization of abietic acid // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 887–888. P. 551–556.
26. New route to 15-hydroxydehydroabietic acid derivatives: application to the first synthesis of some bioactive abietane and nor-abietane type terpenoids / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47, no. 15. P. 2577–2580.
27. On the skin sensitisation potential of rosin and oxidised rosin / P. A. Botham [et al.] // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2008. No. 52. P. 257–263.
28. Regioselective routes towards 14-hydroxyabietane diterpenes. A formal synthesis of immunosuppressant (–)-triptolide from (+)-abeietic acid / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. 2007. Vol. 63, no. 45. P. 11204–11212.
29. Synthesis and biological evaluation of abietic acid derivatives / M. A. González [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. 2009. Vol. 44. P. 2468–2472.
30. Synthesis and biological evaluation of dehydroabietic acid derivatives / M. A. González [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. 2010. Vol. 45. P. 811–816.
31. Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of «rosin» constituents of *Pinus spez.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test // *Phytomedicine*. 2008. Vol. 15. P. 985–992.
32. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]; сост. Е. А. Гаврилиди [и др.]. СПб.: Политехника, 2012. Т. 3: Автоматизация, стандартизация, экономика

и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3: Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. 294 с.

33. Козичи Т. Химикаты для бумажного производства. Настоящее и будущее // Камипа гикёси. 1977. Т. 31, № 8. С. 529–537.

34. Лаптанович И. В. Производство заменителей канифоли в Японии // Лесохимия и подсочка. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1979. С. 12–13. (Обзорная информация / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообработ. пром-сти СССР, Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообработ. пром-сти.)

35. Синтетические материалы для проклейки бумаги / В. В. Афанасьева [и др.]. М.: Лесная пром-сть, 1983. 40 с.

36. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2013. 151 с.

37. Энгельгард Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1975. 223 с.

38. Черная Н. В. Пептизация осадков при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. 2005. Вып. XIII. С. 151–155.

39. Черная Н. В. Технология обеспечения пептизации осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, № 1. С. 106–112.

40. Casey J. Pulp and Paper // Chemistry and Chemical Technology. 1960. Vol. 2. P. 1078–1079.

41. Перекальский Н. П., Антонович Л. Н., Крюкова З. М. Проклейка бумаги димерами алкилкетенов // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП по материалам работ проблемной и научных лабораторий. М., 1964. Вып. 12. С. 224–231.

42. Баринов П. Г., Затекин Н. А. Синтетические заменители канифоли // Бумажная промышленность. 1968. № 11. С. 9.

43. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.

44. Андрюхова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.

45. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1963. 184 с.

46. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.

47. Бурков К. А., Лилич Л. С. Проблемы современной химии координационных соединений. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах // Сборник трудов ЛГУ. 1968. Вып. 2. С. 134–159.

48. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. 632 с.

49. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В. Е. Гурьянов [и др.] // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. М., 1975. № 10. С. 187–193.

50. Копылович М. Н., Радион Е. В. Гидроксокомплексобразование соединений алюминия в водных растворах // Координационная химия. 1997. Т. 22, № 2. С. 78–82.

51. Криворученко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. Комплексобразование соединений алюминия в растворе // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тез. докл. II Всесоюз. совещания. Л., 1975. С. 9.

52. Лепинь Л. К., Вайваде А. Я. Об основных солях алюминия // Журнал физической химии. 1953. Т. 27, вып. 2. С. 217–233.

53. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

54. Cobb R. M., Sortwell S. T. The coordinate Role of Alum in the Sizing of Paper // TAPPI. 1955. No. 2. P. 49–65.

55. Sortwell S. T. Wet-end chemistry of the papermachine // Paper Technology. 1972. Vol. 13, no. 1. P. 41–48.

56. Benett R. W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking // Pap. Trade J. 1973. Vol. 157, no. 10. P. 54–55.

57. Фролов Ю. Г., Гродский А. С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 186 с.

58. Воюцкий С. С., Панич Р. М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М.: Химия, 1974. 224 с.

59. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard // Лесной журнал. 2019. № 5. С. 188–193.

60. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles // Applied ecology. Urban development. 2017. No. 2. P. 87–101.

61. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L. Sizing of paper with hydro-dispersions of modified rosin // XXI international symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics. Zlatibor, 2016. P. 39–43.

References

1. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-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, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

2. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 1: Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 1: Raw Materials and Production of Semi-Finished Products]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2004. 316 p. (In Russian).

3. Kippkhan G. *Entsiklopediya po pechatnym sredstvam informatsii. Tekhnologiya i sposoby proizvodstva* [Encyclopedia of the print media. Technology and production methods]. Moscow, MGUP Publ., 2003. 1280 p. (In Russian).

4. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Imatra, Izdatel'stvo Saymenskogo universiteta prikladnykh nauk Publ., 2010. 91 p. (In Russian).

5. Krylatov Yu. A., Strakh A. K. *Polucheniye i osobennosti ispol'zovaniya prokleivayushchikh materialov na osnove kanifoli i yeye zameniteley* [Obtaining and features of the use of sizing materials based on rosin and its substitutes]. Moscow, NIITEKhim Publ., 1981. 53 p. (In Russian).

6. Mullina E. R., Mishurina O. A., Chuprova L. V., Ershova O. V. Influence of the chemical nature of sizing components on the hydrophilic and hydrophobic properties of cellulose materials. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2014, no. 6, p. 250. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16572> (accessed 02.09.2022) (In Russian).

7. Ostrerov M. A., Kuryatnikov A. B., Kudryashova G. I. Factors determining the quality of paper passing through a printing press. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 1993, no. 1, pp. 26–27 (In Russian).

8. Lamotkin A. I., Chernaya N. V., Komarov A. A., Strakh A. K., Novikov O. A., Pavlovich A. V. A method of obtaining a gum rosin composition for hydrophobization of paper and cardboard in a neutral environment. Patent BY 4847, 2002 (In Russian).

9. Ehrhardt S. M., Bottorff K. J. Glue composition for paper. Patent RU 2564817, 2015 (In Russian).

10. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Kozlov N. G. Preparation and application of maleic adducts based on turpentine. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2018, vol. 4, no. 1, pp. 75–81 (In Russian).

11. Chernaya N. V., Kolesnikov V. L., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya proizvodstva bumagi i kartona* [Technology for the production of paper and cardboard]. Minsk, BG TU Publ., 2013. 435 p. (In Russian).

12. 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.

13. Hietaniemi M., Lilland M., Wanhatalo K., Koskimaki A. Strengthening agent, its use and method for improving the strength properties of paper. Patent RU 2690362, 2019 (In Russian).

14. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the action of hardening and dehydrating additives. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

15. Ivanov S. N. *Tekhnologiya bumagi* [Paper Technology]. Moscow, Shkola bumagi Publ., 2006. 696 p. (In Russian).

16. Davison R. W. The sizing of paper. *TAPPI*, 1975, vol. 58, no. 3, pp. 48–57.

17. Blinushova O. I., Dulkin D. A., Koverninskiy I. N. Development of the theory of the mechanism of sizing test liner with alkyl ketene dimers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2008, no. 1, pp. 131–138 (In Russian).

18. Alexander V. A. *Vliyaniye elektrokineticheskogo potentsiala voloknistoy massy na protsessy proizvodstva bumagi: obzor* [Influence of the electrokinetic potential of the fibrous mass on the processes of paper production: a review]. Moscow, VNIPIEIspprom Publ., 1975. 19 p. (In Russian).

19. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. Interfibrillar electrostatic connections in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).
20. 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* [Polymeric materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
21. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of pulp]. St. Petersburg, SPbGTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).
22. Krylatov Yu. A., Koverninskiy I. N. *Materialy dlya prokleyki bumagi i kartona* [Materials for sizing paper and cardboard]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1982. 84 p. (In Russian).
23. Abdulla M. M. Anti-inflammatory activity of heterocyclic systems using abietic acid as starting material. *Chemical Monthly*, 2008, vol. 139, pp. 697–705.
24. Dikuser E. A., Kozlov N. G., Zvereva T. D., Murashko V. L., Yuvchenko A. P., Bey M. P., Ol'khovik V. K. Functionalized nitrogen- and phosphorus-containing salts of cycloalkanecarboxylic and carbo-ranecarboxylic acids. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, vol. 75, no. 1, pp. 58–68.
25. Jiang Zh., Liu X., Han J. Isolation and characterization of abietic acid. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 887–888, pp. 551–556.
26. Alvarez-Manzaneda E. J., Chahboun R., Guardia J. J., Lachkar M., Dahdouh A., Lara A., Messouri I. New route to 15-hydroxydehydroabietic acid derivatives: application to the first synthesis of some bioactive abietane and nor-abietane type terpenoids. *Tetrahedron Letters*, 2006, vol. 47, no. 15, pp. 2577–2580.
27. Botham P. A., Lees D., Illing H. P., Malmfors T. On the skin sensitisation potential of rosin and oxidised rosin. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, no. 52, pp. 257–263.
28. Alvarez-Manzaneda E. J., Chahboun R., Bentaleb F., Alvarez E., Escobar M. A., Sad-Diki S., Cano M. J., Messouri I. Regioselective routes towards 14-hydroxyabietane diterpenes. A formal synthesis of immunosuppressant (–)-triptolide from (+)-abietic acid. *Tetrahedron Letters*, 2007, vol. 63, no. 45, pp. 11204–11212.
29. González M. A., Correa-Royero J., Agudelo L., Mesa A., Betancur-Galvis L. Synthesis and biological evaluation of abietic acid derivatives. *European Journal of Medical Chemistry*, 2009, vol. 44, pp. 2468–2472.
30. González M. A., Pérez-Guaita D., Correa-Royero J., Zapata B., Agudelo L., Mesa-Arango A., Betancur-Galvis L. Synthesis and biological evaluation of dehydroabietic acid derivatives. *European Journal of Medical Chemistry*, 2010, vol. 45, pp. 811–816.
31. Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of “rosin” constituents of *Pinus sp.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test. *Phytomedicine*, 2008, vol. 15, pp. 985–992.
32. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 3: Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy v TSBP. Ch. 3: Nailuchshiy dostupnyy tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti* [Technology of pulp and paper production: in 3 vol. Vol. 3: Automation, standardization, economics and environmental protection in the pulp and paper industry. Part 3: The best available technology in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, Politehnika Publ., 2012. 294 p. (In Russian).
33. Kozichi T. Chemicals for paper production. Present and future. *Kamipa gikyosi*, 1977, vol. 31, no. 8, pp. 529–537 (In Russian).
34. Laptanovich I. V. Production of rosin substitutes in Japan. *Lesokhimiya i podsochka* [Wood chemistry and tapping]. Moscow, 1979, pp. 12–13 (In Russian).
35. Afanas'eva V. V., Poluiko E. G., Lapin V. V., Volkov V. A. *Sinteticheskiye materialy dlya prokleyki bumagi* [Synthetic materials for paper sizing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983. 40 p. (In Russian).
36. Hovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Application of chemical auxiliary substances in production of paper and cardboard]. St. Petersburg, Politehnika Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
37. Engelgard G., Granich K., Ritter K. *Prokleyka bumagi* [Paper sizing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 223 p. (In Russian).
38. Chernaya N. V. Peptidase Precipitation with Electrolytic Coagulation of Hydrodispersion of Modified Rosin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2005, issue XIII, pp. 151–155 (In Russian).
39. Chernaya N. V. Technology for Peptization of Sediments Formed During Electrolyte Coagulation of Hydrodispersions of Modified Rosin. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tooling], 2007, vol. 12, no. 1, pp. 106–112 (In Russian).
40. Casey J. Pulp and Paper. *Chemistry and Chemical Technology*, 1960, vol. 2, pp. 1078–1079.
41. Perekalsky N. P., Antonovich L. N., Kryukova Z. M. Paper sizing with alkyl ketene dimers. *Khimiya i tekhnologiya bumagi. sb. tr.* [Paper Chemistry and Technology]. Moscow, 1964, issue 12, pp. 224–231 (In Russian).

42. Barinov P. G., Zatekin N. A. Synthetic substitutes for rosin. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1968, no. 11, p. 9 (In Russian).
43. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Reinforcement of Scrap Paper and Recycled Cardboard Sized in Acidic, Neutral and Weakly. *Lesnoy zhurnal* [Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).
44. Andryukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. A new nitrogen-containing polymer with a hardening and hydrophobic effect on paper and cardboard. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khimichnykh navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series chemistry science, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian).
45. Tsyurupa N. N. *Praktikum po kolloidnoy khimii* [Workshop on colloid chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1963. 184 p. (In Russian).
46. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of different forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the process scheme of heteronuclear hydroxocomplex formation. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination Chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).
47. Burkov K. A., Lilich L. S. Problems of modern chemistry of coordination compounds. Polymerization of hydroxocomplexes in aqueous solutions. *Sbornik trudov LGU* [Collection of works of Leningrad State University], 1968, issue 2, pp. 134–159 (In Russian).
48. Grinberg A. A. *Vvedeniye v khimiyu kompleksnykh soyedineniy* [Introduction to the chemistry of complex compounds]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 632 p. (In Russian).
49. Guryanov V. E., Plyusnina T. A., Tikhomirova G. D., Baramboim N. L. On the interaction of aluminum sulfate with cellulose fiber. *Issledovaniya v oblasti proizvodstva bumagi: sbornik trudov TsNIIB* [Research in the field of paper production: collected works of TsNIIB], 1975, no. 10, pp. 187–193 (In Russian).
50. Kopylovich M. N., Radion E. V. Hydroxo complex formation of aluminum compounds in aqueous solutions. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination Chemistry], 1997, vol. 22, no. 2, pp. 78–82 (In Russian).
51. Krivoruchenko O. P., Buyanov R. A., Fedotov M. A. Complex formation of aluminum compounds in solution. *Termodinamika i struktura gidroksokompleksov v rastvorakh: tezisy dokladov II Vsesoyuz. soveshchaniya* [Thermodynamics and Structure of Hydroxo Complexes in Solutions: Abstracts of the II All-Union Conference meeting]. Leningrad, 1975, p. 9 (In Russian).
52. Lepin L. K., Vayvade A. Ya. On the main salts of aluminum. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1953, vol. 27, issue 2, pp. 217–233 (In Russian).
53. Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh* [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow, Atomizdat Publ., 1979. 192 p. (In Russian).
54. Cobb R. M., Sortwell S. T. The coordinate Role of Alum in the Sizing of Paper. *TAPPI*, 1955, no. 2, pp. 49–65.
55. Sortwell S. T. Wet-end chemistry of the papermachine. *Paper Technology*, 1972, vol. 13, no. 1, pp. 41–48.
56. Benett R. W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking. *Pap. Trade J.*, 1973, vol. 157, no. 10, pp. 54–55.
57. Frolov Yu. G., Grodskiy A. S. *Laboratornyye raboty i zadachi po kolloidnoy khimii* [Laboratory work and problems in colloidal chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 186 p. (In Russian).
58. Voyutskiy S. S., Panich R. M. *Praktikum po kolloidnoy khimii i elektronnoy mikroskopii* [Workshop on colloid chemistry and electron microscopy]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 224 p. (In Russian).
59. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard. *Lesnoy zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 188–193.
60. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles. *Applied ecology. Urban development*, 2017, no. 2, pp. 87–101.
61. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L. Sizing of paper with hydro-dispersions of modified rosin. *XXI international symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics*. Zlatibor, 2016, pp. 39–43.

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

Шашок Жанна Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@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

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

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

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@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

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

Поступила 11.10.2022