

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук;
ст. преп., О.А. Мисюров, соискатель;
С.А. Дашкевич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВИДОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Получение новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов основано на модифицировании смоляных кислот путем введения в их структуру впервые синтезированного нами модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$).

Технология получения разработанных нами новых видов модифицированной канифоли и изготовление на ее основе канифольных эмульсий основано на последовательном осуществлении четырех стадий:

стадия 1 – синтез нового модифицирующего вещества в виде моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида;

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли полученным моноэфиром для увеличения числа карбоксильных групп от одной до двух-трех при одновременном введении в их структуру дополнительных функциональных (эфирных и аминных) групп;

стадия 3 – нейтрализация (полная или частичная) карбоксильных групп, присутствующих в структуре модифицированных смоляных кислот канифоли;

стадия 4 – стабилизация частиц дисперсной фазы канифольных эмульсий, полученных на основе новых видов модифицированных смоляных кислот.

В отличие от известных аналогов (Sacocell-309, ТМ, ЖМ и др.) [1, 2] разработанное нами новое гидрофобизирующее вещество содержит моноэфир высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида.

Впервые полученное модифицирующее вещество образуется на стадии 1 благодаря химическому взаимодействию высших алифатических жирных спиртов фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида. Мольное соотношение высший жирный спирт : малеиновый ангидрид изменяли от 1,0:0,9 до 1,0:1,1. Температура и продолжительность протек-

кающей реакции составляли 115–120 °С и 120–140 мин соответственно.

Новый вид модифицированной канифоли образовывался на стадии 2. При этом происходило модифицирование смоляных кислот полученными моноэфирами (расход увеличивали от 6 до 18 % от массы канифоли) по реакции диенового синтеза Дильса-Альдера. Для протекания реакции необходима температура 200–205 °С. Продолжительность реакции составляла 90–120 мин в зависимости от фракции высшего жирного спирта, находящегося в структуре модифицирующего вещества. Полученный аддукт использовали на следующей стадии 3.

Нейтрализацию (полную или частичную) смоляных кислот в аддукте, полученном на стадии 2, проводили путем его обработки 21 %-ным раствором едкого натра. При полной или частичной нейтрализации смоляных кислот получали нейтральный или высокосмоляной продукты, предназначенные соответственно для проклейки волокнистых суспензий в кислой или нейтральной средах. Реакция нейтрализации протекала при температуре 90–95 °С в течение 20–30 мин.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы модифицированной канифоли осуществляли на стадии 4 с использованием стабилизаторов различной природы. В качестве стабилизирующих веществ использовали казеинат аммония, ПАВ, латексную дисперсию и катионированный крахмал.

Цель исследования – изучение основных физико-химических свойств полученных новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов в зависимости от процессов нейтрализации и стабилизации.

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

В зависимости от расходных параметров процесса нейтрализации, который проводили полностью или частично с использованием 21 %-ного раствора едкого натра, получали нейтральные и высокосмоляные канифольные продукты соответственно. Они отличались

степенью нейтрализации смоляных кислот канифоли и содержанием свободных кислот ($C_{\text{своб.}}$, %). Нейтральные продукты имели $5 \leq C_{\text{своб.}} \leq 15$ %, а высокосмоляные – $30 \leq C_{\text{своб.}} \leq 40$ % и более.

Полученные высокосмоляные и нейтральные проклеивающие продукты содержали сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %.

Стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных продуктах, является необходимой. Это предотвращает нежелательный процесс коагуляции и повышает агрегативную устойчивость канифольных эмульсий. Последние получали из синтезированных продуктов (содержали сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %) после разбавления их водой до концентрации 2–5 %. В качестве стабилизирующих веществ были использованы казеинат аммония по ТУ РБ 00280198-01-297, поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде лаурилсульфата натрия по ГОСТ Р50472-93 (ISO 6121-88), латексная дисперсия Sturofan 5590F и крахмал модифицированный МК-1 (далее – крахмал) по ТУ ВУ 812000247.007-2013.

Основные физико-химические свойства полученных новых видов модифицированных канифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) в зависимости от природы стабилизирующего вещества определяли по стандартным методикам [3]. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства новых видов модифицированных анифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) в зависимости от природы стабилизирующего вещества

Номер образца	Природа стабилизирующего вещества	Содержание сухого вещества, %	$C_{\text{своб.}}$, %	Кислотное число, мг КОН/г	Цвет пастообразного продукта (20 °С)
Высокосмоляные канифольные продукты					
Образец 1в	Казеинат аммония	57,0	38,6	51,6	Темно-коричневый
Образец 2в	ПАВ	57,8	30,9	42,4	
Образец 3в	Латексная дисперсия	62,5	32,5	50,2	Светло-коричневый
Образец 4в	Крахмал	46,7	34,6	48,6	Бежевый
Нейтральные канифольные продукты					
Образец 1н	Казеинат аммония	58,5	15,0	23,3	Темно-коричневый
Образец 2н	ПАВ	56,3	14,7	28,4	
Образец 3н	Латексная дисперсия	61,4	13,8	29,7	
Образец 4н	Крахмал	45,1	13,5	26,5	Светло-коричневый

Из данных таблицы 1 видно, что физико-химические свойства модифицированных канифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) зависят от степени нейтрализации свободных смоляных кислот и природы стабилизирующего вещества. Приготовление канифольных эмульсий связано с разбавлением водой синтезированных пастообразных видов модифицированной канифоли до необходимых концентраций. Рабочая концентрация канифольных эмульсий обычно составляет 2–5 %, что обусловлено особенностями применяемого производственного оборудования в технологии бумаги и картона.

Установлено, что для достижения необходимой концентрации канифольной эмульсии (2–5 %) необходимо осуществить смешивание пастообразных продуктов (содержат сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %) с водой при их соотношении по объему 1 : 20 и более.

Получено, что при смешивании пастообразного продукта с водой может наблюдаться коагуляция частиц дисперсной фазы с образованием хлопьевидных частиц, приводящих к образованию осадка или появлению границы раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Установлено, что температура дисперсной системы оказывает влияние на способность пастообразных продуктов смешиваться с водой. В связи с этим исследования проводили при температурах 20 и 40 °С. Разбавление пастообразных канифольных продуктов водой проводили при соотношении их по объему 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20.

Результаты проведенного исследования по изучению физико-химических свойств полученных высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов представлены в таблице 2.

Установлено, что смешиваемость синтезированных пастообразных канифольных продуктов с водой при комнатной температуре (20 °С) зависит в основном от природы стабилизирующего вещества. Лучшей смешиваемостью с водой обладают канифольные продукты, содержащие стабилизирующее вещество казеинат аммония (образец 1в), которые полностью смешиваются с водой при увеличении их соотношения по объему от 1 : 5 до 1 : 20. Для канифольных продуктов, содержащих в качестве стабилизирующих веществ ПАВ (образец 2в) и латексную дисперсию (образец 3в) наблюдается полное смешивание их с водой при увеличении соотношения объемов от 1 : 5 до 1 : 10, и возможно выпадение осадка при разбавлении их водой в 20 раз.

Канифольные продукты, содержащие крахмал (образец 4в), смешиваются с водой хуже. Появляется граница раздела фаз с возможным выпадением осадка при соотношении по объему 1 : 5, а при разбавлении водой в 10 и 20 раз наблюдается образование осадка.

При увеличении температуры воды от 20 до 40 °С смешиваемость канифольных продуктов улучшается. Так, для канифольных продуктов, содержащих в качестве стабилизирующих веществ казеинат аммония (образец 1в), ПАВ (образец 2в) или латексную дисперсию (образец 3в), характерно полное смешивание их с водой в исследуемых объемных соотношениях. При использовании крахмала (образец 4в) при разбавлении канифольного продукта водой в 10 раз возможно образование хлопьевидного осадка, находящегося во взвешенном состоянии, а при разбавлении в 20 раз – выпадает осадок.

Таблица 2 – Свойства синтезированных образцов высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов

Номер образца	C _{своб.} , %	рН эмульсии	Температура, °С	Смешиваемость канифольных продуктов с водой при их соотношении по объему		
				1 : 5	1 : 10	1 : 20
Высокосмоляные продукты						
Образец 1в	38,6	9,5	20	полная	полная	полная
Образец 2в	30,9	8,4				возможен осадок
Образец 3в	32,5	8,8				осадок
Образец 4в	34,6	8,5		расслоение дисперсной системы	осадок	
Образец 1в	38,6	9,5	40	полная	полная	полная
Образец 2в	30,9	8,4				полная
Образец 3в	32,5	8,8			возможен осадок	
Образец 4в	34,7	8,5			осадок	
Нейтральные продукты						
Образец 1н	15,0	9,8	20	полная	полная	полная
Образец 2н	14,7	8,7				возможен осадок
Образец 3н	13,8	8,9			полная	
Образец 4н	13,5	8,8			возможен осадок	

Нейтральные канифольные продукты, содержащие исследуемые стабилизирующие вещества (казеинат аммония (образец 1н), ПАВ (образец 2н), латексную дисперсию (образец 3н) и крахмал (образец 4н)) обладают свойствами, отличающимися от свойств высокосмоляных продуктов. Эти продукты содержали сухие вещества в количестве 45,1–61,4 %. В них присутствовали свободные смоляные кислоты (C_{своб.}) в количестве 13,5–15,0 %, значения рН канифольных эмульсий находились в диапазоне 8,7–9,8.

Установлено, что нейтральные канифольные продукты в отличие от высокосмоляных обладают лучшей смешиваемостью с водой в исследуемых соотношениях по объему (1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20). Полной смешиваемостью с водой при комнатной температуре обладают канифольные продукты, содержащие стабилизирующие вещества: казеинат аммония (образец 1н) и ПАВ (образец 2н) при всех исследованных соотношениях по объему, латексная дисперсия (образец 3н) – при увеличении соотношения по объему от 1 : 5 до 1 : 10 и крахмал (образец 4н) – при соотношении 1 : 5. Особенности физико-химических свойств высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов можно объяснить различным содержанием нейтрализованных и свободных смоляных кислот. Для нейтральных канифольных продуктов количество нейтрализованных смоляных кислот достигает 90 ± 5 %, а свободных – не превышает 15 %. Полученные образцы высокосмоляных продуктов содержат 65 ± 5 % нейтрализованных и 35 ± 5 % свободных смоляных кислот.

Таким образом, разработаны способы нейтрализации синтезированных новых видов модифицированной канифоли в зависимости от расходных параметров нейтрализации протекающего процесса, влияющие на содержание в пастообразных продуктах сухих веществ (изменяется от 45,1 до 62,5 %), количество присутствующих свободных смоляных кислот ($13,5 \leq C_{\text{своб.}} \leq 38,6$ %), что свидетельствует об образовании нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов. К перспективным канифольным продуктам относятся высокосмоляные с повышенным содержанием свободных смоляных кислот. Необходимой стадией получения канифольных эмульсий, применяемых в технологии бумаги и картона и имеющих рабочую концентрацию 2–5 %, является смешивание с водой пастообразных канифольных продуктов. Установлено, что физико-химические свойства канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных) зависят от природы стабилизирующего вещества, вводимого на последней четвертой стадии, что способствует повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах: монография / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск : БГТУ, 2003. – 345 с.

2. Ламоткин А. И. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная // Химия и технология органических веществ. Труды БГТУ. – Минск : БГТУ, 2000. – С. 185–192.

3. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.